



**Paula Cristina de
Oliveira Rodrigues
Pinto**

**Influência da estrutura química dos componentes da
madeira no seu desempenho nos processos de
produção de pastas celulósicas. Estudo comparativo
entre *Eucalyptus globulus* e outras folhosas.**



**Paula Cristina de
Oliveira Rodrigues
Pinto**

**Influência da estrutura química dos componentes da
madeira no seu desempenho nos processos de
produção de pastas celulósicas. Estudo comparativo
entre *Eucalyptus globulus* e outras folhosas.**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção de grau de Doutor em Química, realizada sob orientação do Doutor Carlos Pascoal Neto e do Doutor Dmitry Evtyugin, Professores Associados do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Apoio financeiro da FCT e FSE no
âmbito do III Quadro Comunitário de
Apoio

*À Maria João,
que nasceu durante a elaboração desta tese*

o júri

presidente

Doutora Maria Isabel de Alarcão e Silva Tavares
Professora Catedrática da Universidade de Aveiro

Doutora Amélia Pilar Grases Santos Silva Rauter
Professora Associada com Agregação da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

Doutor Manuel António Coimbra Rodrigues da Silva
Professor Associado com Agregação da Universidade de Aveiro

Doutor Carlos Pascoal Neto
Professor Associado com Agregação da Universidade de Aveiro (Orientador)

Doutora Ana Paula Coelho Duarte
Professora Associada da Universidade da Beira Interior

Doutor Dmitry Victorovitch Evtyugin
Professor Associado da Universidade de Aveiro (co-Orientador)

Doutora Maria do Rosário Gonçalves Reis Marques Domingues
Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Ao Prof. Doutor Carlos Pascoal Neto e ao Prof. Doutor Dmitry Evtugin por me terem proporcionado a oportunidade de desenvolver este trabalho, pela excelente orientação científica, pelo incentivo e disponibilidade constantes.

À Engenheira Ana Sofia Santiago pela forma incansável e generosa como disponibilizou o seu tempo e conhecimentos para me acompanhar na realização dos cozimentos kraft e pelas trocas de opiniões e experiências.

À Prof. Doutora Maria do Rosário Domingues e à Mestre Ana Reis pela realização das análises de ESI-MS, forma interessada com que me ajudaram a desenvolver esta parte do trabalho, pela disponibilidade e ajuda indispensável na análise dos espectros.

Ao Prof. Doutor Armando Silvestre pela leitura de revisão desta dissertação e pelas oportunas correcções e sugestões.

Ao Sr. Morais, técnico de vidro do Departamento de Química, pela dedicação e pelas horas intermináveis que me dispensou na optimização do material para determinação de grupos metoxilo.

Aos meus colegas e amigos de laboratório agradeço os bons momentos, o apoio e a colaboração dispensada em numerosas ocasiões, em particular à Eng. Ana Sofia Santiago e à Eng. Sónia Sequeira por me terem substituído quando precisei e pelas correcções e sugestões a esta dissertação.

A todos os elementos do Departamento de Química da Universidade de Aveiro que, de alguma forma, me ajudaram no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Instituto Raiz pelo fornecimento das madeiras e dos resultados relativos à branqueabilidade das pastas.

Ao João, aos meus Pais e Sogros pelo apoio incondicional.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia e ao Fundo Social Europeu no âmbito do III Quadro Comunitário de Apoio pelo apoio financeiro através da concessão da bolsa SFRH/BD/1096/2000

palavras-chave

Eucalyptus globulus, cozimento kraft, branqueabilidade, lenhina, xilanas, celulose

resumo

O principal objectivo deste trabalho é contribuir para o conhecimento da influência das características estruturais dos componentes da madeira e pastas de *E. globulus* no comportamento e desempenho no cozimento kraft e branqueamento ECF e a comparação com outras folhosas suas concorrentes. A composição das madeiras das espécies *E. globulus* (Portugal), *E. urograndis* (Brasil), *E. grandis* (Brasil), *Betula pendula* (Escandinávia) e *Acacia mangium* (Indonésia) foi analisada sumariamente. A estrutura morfológica das madeiras foi analisada por microscopia óptica, SEM e porosimetria de mercúrio. Os componentes macromoleculares das cinco madeiras foram isoladas seguindo metodologia específica para as lenhinas, hemiceluloses e celuloses. As lenhinas foram caracterizadas por análise elementar, determinação de grupos metoxilo, oxidação com permanganato, RMN de ^1H e ^{13}C e GPC. As xilanas foram caracterizadas por análise de ligações, RMN de ^1H , GPC e a xilana de *E. globulus* foi ainda estudada LEX/SEC-ESI/MS/MS. A estrutura supramolecular da celulose foi analisada por difracção de raios x. Realizaram-se cozimentos kraft das madeiras das cinco espécies ajustando a alcalinidade activa e o tempo de cozimento de forma a obter pastas com índice kappa 16-19. As pastas finais foram sujeitas a branqueamento ECF. Realizaram-se ainda vários cozimentos das espécies *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula*, sob condições *standard*, variando o tempo de cozimento. Entre estes seleccionaram-se três ensaios representativos das fases da deslenhificação, obtendo-se madeira parcialmente deslenhificada e pastas para posterior caracterização. Os componentes das pastas foram isolados e caracterizados estruturalmente seguindo a metodologia indicada para os componentes das madeiras.

A análise morfológica revelou diferenças ao nível do diâmetro e abundância de vasos, verificando-se que a *B. pendula* e *A. mangium* possuem, respectivamente, a maior e menor área ocupada pelos vasos no corte transversal. A madeira de *E. globulus* possui menor abundância de lenhina total e extractáveis, elevado teor em celulose e teor em xilanas dentro dos valores obtidos para as outras espécies, com excepção da *B. pendula* cujo valor é muito superior. As cinco espécies demonstraram diferenças significativas em relação às condições de cozimento, perfil de retenção de polissacarídeos e branqueabilidade. A madeira de *E. globulus* requereu menor alcalinidade activa e tempo de cozimento para atingir índice kappa semelhante ao obtido para as outras espécies, tendo também o rendimento em pasta mais elevado. A pasta desta espécie foi também mais fácil de branquear com dióxido de cloro. A madeira mais difícil de deslenhificar e branquear foi a de *A. mangium*. A retenção de xilanas na pasta de *E. globulus* é superior à das restantes espécies enquanto que a retenção de celulose é superior na pasta de *B. pendula*. Durante o cozimento nas mesmas condições, os *Eucalyptus* apresentam perda significativa de glucose na fase inicial, observação que foi atribuída parcialmente à eliminação de amilopectina.

Os *Eucalyptus* apresentam menor perda de xilanas ao longo do cozimento em relação à *B. pendula* e maior selectividade durante a fase principal de deslenhificação. Foram detectados indícios de re-precipitação de xilanas na fase residual do cozimento de *E. globulus*.

A comparação dos resultados da caracterização estrutural das lenhinas

demonstrou que a de *E. globulus* é particularmente rica em unidades S e contém elevada proporção de estruturas não condensadas com grupo fenólico livre. No extremo oposto, encontra-se a lenhina de *A. mangium* com proporções equivalentes de unidades do tipo S e G e com elevado teor de estruturas condensadas fenólicas, maioritariamente do tipo G. Esta lenhina apresenta também menor abundância de ligações β -O-4. Concluiu-se que a estrutura da lenhina de *E. globulus* comparativamente com as outras espécies favorece a deslenhificação, tendo sido encontradas correlações entre a alcalinidade activa utilizada nos cozimentos e a abundância de unidades S e proporção de unidades condensadas. Não foi encontrada correlação clara com a abundância de ligações β -O-4 e grupos hidroxilo fenólicos, cuja variação entre espécies, no caso dos grupos hidroxilo fenólicos, não difere significativamente. A abundância de unidades S, estruturas não condensadas e ligações β -O-4 são os factores estruturais nas lenhinas das pastas finais para os quais se encontraram correlação com o consumo de dióxido de cloro no branqueamento das pastas. Não foi encontrada correlação entre a massa molecular das lenhinas e a deslenhificação e branqueabilidade.

As xilanas de *Eucalyptus* apresentam uma estrutura diferente em relação à das outras folhosas devido à substituição adicional com MeGlcA substituído em O-2 por galactose, factor estrutural ao qual é atribuído a maior retenção de xilanas nestas espécies durante o cozimento kraft. Uma fracção significativa destas unidades permanece até ao fim do cozimento prolongando a protecção proporcionada por estas ramificações que se sugere serem pontos de ligação com outros polissacarídeos. A menor área dos vasos no corte transversal da madeira de *E. globulus* em relação à de *B. pendula* favorece também a retenção de xilanas. O padrão de substituição com grupos acetilo foi também determinado, verificando-se que praticamente metade das unidades de xilose são acetiladas. A análise por ESI-MS/MS confirmou os dados estruturais relativos à xilana de *E. globulus*. Uma parte da totalidade de grupos acetilo permanece nas xilanas residuais das pastas das cinco espécies.

As celulosas das madeiras não apresentaram diferenças significativas no que se refere às dimensões da célula unitária e tamanho do cristalito e ainda grau de cristalinidade. Durante o cozimento ocorre aumento do tamanho do cristalito e da cristalinidade sem, no entanto, ter sido encontrada correlação com o perfil de retenção/dissolução de glucose.

Em conclusão, através do estudo em simultâneo de diferentes madeiras, o presente trabalho demonstrou que as características estruturais dos componentes macromoleculares exercem uma influência importante no comportamento das espécies no processo de produção de pastas celulósicas esclarecendo-se o melhor desempenho do *E. globulus* em relação a outras folhosas suas concorrentes.

key words

Eucalyptus globulus, kraft pulping, bleachability, lignin, xylan, cellulose

abstract

The main objective of this work is to contribute to the knowledge of structural characteristics of *E. globulus* wood and pulp in its behaviour and performance in kraft pulping and ECF bleaching, and establish comparisons with others hardwoods.

The woods of *E. globulus* (Portugal), *E. urograndis* (Brazil), *E. grandis* (Brazil), *Betula pendula* (Scandinavia) e *Acacia mangium* (Indonesia) were analysed. The morphologic structure was analysed by optical microscopy, SEM and mercury porosimetry. The macromolecular components of the five wood species were isolated by specific methodology. Lignins were characterized by elemental analysis, methoxyl group determination, permanganate oxidation, ^1H NMR, ^{13}C NMR and GPC. Xylans were characterized by linkage analysis, ^1H NMR, GPC and *E. globulus* xylan was additionally submitted to LEX/SEC-ESI/MS-MS/MS. Cellulose structure was analysed by x-ray diffraction.

Kraft pulp experiments of the five species were carried out with different active alkali and pulping time to achieve pulps with similar kappa number (16-19). These pulps were submitted to ECF bleaching. Several kraft cooks of woods of *E. globulus*, *E. urograndis* and *B. pendula* were performed using standard conditions with variation of cooking time. Among these were selected three kraft cooks as representative of different delignification phases in order to obtain representative pulps to further characterization.

The diameter and abundance of vessels are different between species as revealed by morphologic analysis. *B. pendula* e *A. mangium* possesses the highest and lowest vessel area in transversal section, respectively. The wood of *E. globulus* contains low abundance of total lignin and extractives, high cellulose content and xylan content similar to the other species, with exception of *B. pendula* which showed much higher xylan content. The wood of *E. globulus* required lower active alkali and cooking time to reach the same kappa number of the other species. Simultaneously it was obtained the highest pulp yield. Also, the pulp of this specie was the easiest to bleach with chlorine dioxide. The wood of *A. mangium* was the hardest to delignify and also the hardest to bleach. The xylan retention in *E. globulus* pulp is higher than in the other species, while the cellulose retention is higher in *B. pendula* pulp. During pulping in same conditions, the *Eucalyptus* species showed significant loss of glucose in initial delignification phase, observation that was partially attributed to amylopectin elimination. *Eucalyptus* shows lower xylans loss during kraft pulping comparatively to *B. pendula* and higher selectivity in the bulk phase of delignification. It was detected evidence of xylan reprecipitation in residual phase of *E. globulus* delignification.

The results of structural characterization of lignins showed that *E. globulus* lignin is particularly rich in S units and non-condensed structures with free phenolic group. In opposition, *A. mangium* lignin posses equal amounts of S and G units and high proportion of phenolic condensed units, mainly of G type. This lignin showed also lower amount of β -O-4 linkages. It was concluded that the *E. globulus* lignin structure is favourable to delignification, and it was found

a correlation between active alkali and the abundance of S units and the proportion of condensed units. It was not found a clear correlation between active alkali and β -O-4 linkages and free phenolic groups abundances. In the case of free phenolic groups the variation is small between species. The lignin structural features related with chlorine dioxide consumption during bleaching of pulps are the abundance of S units and β -O-4 linkages and non-condensed structures proportion. No correlation was found between molecular weight, the ease of delignification and bleachability.

Eucalyptus xylans show a different structure comparatively to other hardwood xylans due to the additional ramification with MeGlcA substituted at O-2 by galactose, which explains the higher retention of xylans during kraft cooking of this species. Part of this structural units remains until the end of pulping, extending the additional protection of xylans and supporting the suggestion that these additional ramifications may constitute linking points between xylan and other cell wall polysaccharides. The higher retention of xylans is also favoured by the lower vessel area of this specie comparatively to that of *B. pendula*. The substitution pattern with acetyl groups was determined. About one half of xylose units are acetylated at O-2, O-3 and O-3 with substitution at O-2 with MeGlcA. The ESI-MS/MS analysis confirmed the structural data of *E. globulus* xylan. A part of the acetyl groups persisted in pulps xylans till the end of pulping.

The wood celluloses do not show significant differences in unit cell dimensions, crystallite size and also cristallinity degree. During kraft pulp occurred an increase of crystallite size and cristallinity degree but no correlation with the glucose retention/dissolution profile could be established. In conclusion, the simultaneous study of different wood species showed that the structural characteristics of macromolecular components influence their behaviour in pulp production processes and new advances were attained in understanding the reasons behind the better performance of *E. globulus* comparatively to other hardwoods.

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Ara - Arabinose

DMSO - Dimetilsulfóxido

DMSO-*d*6 - Dimetilsulfóxido deuterado

ECF - Branqueamento livre de cloro elementar

ESI-MS - Ionização por electrospray-Espectrometria de massa

FID - Detector de ionização de chama

G - Unidade guaiacilpropano

Gal - Galactose

GC - Cromatografia de gás

GC-MS - Cromatografia de gás-Espectrometria de massa

Glc - Glucose

GPC -Cromatografia de permeação em gel

H - Unidade *p*-hidroxifenilpropano

i.d. - Diâmetro interno

ik - Índice kappa

LEX/SEC - Cromatografia de troca iónica/exclusão molecular

Man - Manose

MeGlcA - Ácido 4-*O*-metilglucurónico

\overline{M}_w - Peso molecular médio ponderado

m/z - massa/carga

nC:C - Razão entre estruturas não condensadas e condensadas

OAc - Grupo acetilo

Rha - Ramnose

RMN de ^{13}C - Ressonância magnética nuclear de carbono 13

RMN de ^1H - Ressonância magnética nuclear de protão

S - Unidade seringilpropano

SEM - Microscopia electrónica de varrimento

TMS - Tetrametilsilano

ufp - Unidade fenilpropano

XOS - Xilo-oligossacarídeos

Xyl - Xilose

Xyl_{nr} - Unidade de xilose do terminal não redutor

Xyl_r - Unidade de xilose do terminal redutor

X-2Ac - Unidade de xilose com substituição por OAc em *O*-2

X-3Ac - Unidade de xilose com substituição por OAc em *O*-3

X-2,3Ac - Unidades de xilose com substituição por OAc em *O*-2 e *O*-3

X-3Ac-2GlcA - Unidades com substituição simultânea em *O*-3 por OAc e em *O*-2 por ácido 4-*O*-metilglucurônico

δ - Desvio químico (em ppm)

Eglo - *Eucalyptus globulus*

CEglo, XEglo e LEglo - respectivamente, Celulose, Xilana e Lenhina da madeira de *Eucalyptus globulus*

Eglo 19 - Pasta de *Eucalyptus globulus* com índice kappa 19

CEglo 19, LEglo 19, XEglo 19 - respectivamente, Celulose, Lenhina e Xilana da pasta de *Eucalyptus globulus* com índice kappa 19

CEglo 70, CEglo 120 e CEglo 160 - Celuloses das pastas de *Eucalyptus globulus* com tempos de cozimento de, respectivamente, 70, 120 e 160 minutos

LEglo 70, LEglo 120 e LEglo 160 - Lenhinas das pastas de *Eucalyptus globulus* com tempos de cozimento de, respectivamente, 70, 120 e 160 minutos

XEglo 70, XEglo 120 e XEglo 160 - Xilanas das pastas de *Eucalyptus globulus* com tempos de cozimento de, respectivamente, 70, 120 e 160 minutos

Euro - *Eucalyptus urograndis*

CEuro, XEuro e LEuro - respectivamente, Celulose, Xilana e Lenhina de *Eucalyptus urograndis*

Euro 18 - Pasta de *Eucalyptus urograndis* com índice kappa 18

CEuro 18, LEuro 18, XEuro 18 - respectivamente, Celulose, Lenhina e Xilana da pasta de *Eucalyptus urograndis* com índice kappa 18

LEuro70, LEuro120 e LEuro160 - Lenhinas das pastas de *Eucalyptus urograndis* com tempos de cozimento de, respectivamente, 70, 120 e 160 minutos

XEuro70, XEuro120 e XEuro160 - Xilanas das pastas de *Eucalyptus urograndis* com tempos de cozimento de, respectivamente, 70, 120 e 160 minutos

Bpen - *Betula pendula*

CBpen, XBpen e LBpen - respectivamente, Celulose, Xilana e Lenhina de *Betula pendula*

Bpen 18 - Pasta de *Betula pendula* com índice kappa 18

CBpen 18, LBpen 18, XBpen 18 - respectivamente, Celulose, Lenhina e Xilana da pasta de *Betula pendula* com índice kappa 18

LBpen 70, LBpen 120 e LBpen 160 - Lenhinas das pastas de *Betula pendula* com tempos de cozimento de, respectivamente, 70, 120 e 160 minutos

XBpen 70, XBpen 120 e XBpen 160 - Xilanas das pastas de *Betula pendula* com tempos de cozimento de, respectivamente, 70, 120 e 160 minutos

Egra - *Eucalyptus grandis*

CEgra, XEgra e LEgra - respectivamente, Celulose, Xilana e Lenhina da madeira de *Eucalyptus grandis*

Egra 16 - Pasta de *Eucalyptus grandis* com índice kappa 16

CEgra 16, LEgra 16, XEgra 16 - respectivamente, Celulose, Lenhina e Xilana da pasta de *Eucalyptus grandis* com índice kappa 16

Aman - *Acacia mangium*

CAman, XAman e LAman - respectivamente, Celulose, Xilana e Lenhina da madeira de *Acacia mangium*

Aman 16 - Pasta de *Acacia mangium* com índice kappa 16

CAman 16, LAman 16, XAman 16 - respectivamente, Celulose, Lenhina e Xilana da pasta de *Acacia mangium* com índice kappa 16

ÍNDICE

| | |
|---|-----------|
| INTRODUÇÃO GERAL | 1 |
| 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 5 |
| 1.1 ESTRUTURA GERAL DA MADEIRA | 5 |
| 1.1.1 ESTRUTURA MACROSCÓPICA | 5 |
| 1.1.2 ESTRUTURA MICROSCÓPICA | 6 |
| 1.2 ESTRUTURA DA PAREDE CELULAR | 10 |
| 1.3 CONSTITUINTES QUÍMICOS DA MADEIRA | 12 |
| 1.3.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA | 13 |
| 1.3.2 CELULOSE..... | 13 |
| 1.3.2.1 ESTRUTURA SUPRAMOLECULAR | 14 |
| 1.3.3 HEMICELULOSES..... | 16 |
| 1.3.4 LENHINA..... | 18 |
| 1.3.4.1 ESTRUTURA DA LENHINA..... | 20 |
| 1.3.5 COMPLEXOS LENHINA-POLISSACARÍDEOS..... | 23 |
| 1.3.6 EXTRACTÁVEIS..... | 24 |
| 1.3.7 LOCALIZAÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E LENHINA NA PAREDE CELULAR | 27 |
| 1.4 COZIMENTO KRAFT | 29 |
| 1.4.1 BREVE DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE COZIMENTO KRAFT..... | 30 |
| 1.4.2 VARIÁVEIS DO PROCESSO | 31 |
| 1.4.3 AS FASES DO COZIMENTO KRAFT | 33 |
| 1.4.3.1 REACÇÕES DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DA MADEIRA..... | 35 |
| 1.4.3.1.1 REACÇÕES DOS POLISSACARÍDEOS | 35 |
| 1.4.3.1.2 REACÇÕES DA LENHINA..... | 39 |
| 1.4.3.2 TOPOQUÍMICA DA DESLENHIFICAÇÃO | 46 |
| 1.5 BRANQUEAMENTO | 47 |
| 1.5.1 OBJECTIVO DO PROCESSO DE BRANQUEAMENTO | 47 |
| 1.5.2 GRAU DE BRANCURA E BRANQUEABILIDADE | 48 |
| 1.5.3 REAGENTES E SEQUÊNCIAS DE BRANQUEAMENTO | 49 |
| 1.6 MADEIRA DE <i>EUCALYPTUS GLOBULUS</i> : QUÍMICA E COMPORTAMENTO PROCESSUAL | 50 |
| 1.6.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA DE <i>E. globulus</i> | 50 |
| 1.6.2 CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS DOS COMPONENTES DAS MADEIRAS..... | 53 |
| 1.6.3 DESEMPENHO NO COZIMENTO KRAFT E BRANQUEAMENTO | 56 |
| 2. MATERIAIS E MÉTODOS | 59 |
| 2.1 CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DAS MADEIRAS..... | 59 |
| 2.1.1 OBSERVAÇÃO DE CORTES HISTOLÓGICOS | 59 |
| 2.1.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO | 60 |
| 2.1.3 POROSIDADE..... | 61 |
| 2.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA SUMÁRIA DA MADEIRA | 61 |
| 2.2.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE E COZIMENTOS..... | 61 |
| 2.2.2 METODOLOGIA ANALÍTICA | 62 |
| 2.3 COZIMENTOS KRAFT | 66 |
| 2.3.1 CONDIÇÕES DE COZIMENTO E MADEIRAS UTILIZADAS | 66 |
| 2.3.2 CARACTERIZAÇÃO BÁSICA DAS PASTAS CRUAS | 68 |
| 2.4 BRANQUEAMENTO DAS PASTAS | 69 |

| | |
|---|-----------|
| 2.5 ISOLAMENTO DOS COMPONENTES MACROMOLECULARES DAS MADEIRAS E PASTAS ... | 70 |
| 2.5.1 LENHINAS..... | 70 |
| 2.5.1.1 ISOLAMENTO DE MWL | 70 |
| 2.5.1.2 ISOLAMENTO POR ACIDÓLISE | 71 |
| 2.5.2 HEMICELULOSES | 72 |
| 2.5.2.1 ISOLAMENTO DAS HOLOCELULOSES | 72 |
| 2.5.2.2 ISOLAMENTO DAS HEMICELULOSES | 73 |
| 2.5.3 CELULOSES | 74 |
| 2.6 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES MACROMOLECULARES DAS MADEIRAS E PASTAS | 75 |
| 2.6.1 LENHINAS..... | 75 |
| 2.6.1.1 ANÁLISE PRELIMINAR DAS LENHINAS..... | 75 |
| 2.6.1.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL | 76 |
| 2.6.1.2.1 OXIDAÇÃO COM PERMANGANATO | 76 |
| 2.6.1.2.2 ESPECTROSCOPIA DE RMN | 78 |
| 2.6.1.2.3 CROMATOGRAFIA DE PERMEACÃO EM GEL..... | 78 |
| 2.6.2 HEMICELULOSES | 79 |
| 2.6.2.1 ANÁLISE PRELIMINAR DAS HEMICELULOSES | 79 |
| 2.6.2.2 ANÁLISE ESTRUTURAL | 79 |
| 2.6.2.2.1 ANÁLISE POR METILAÇÃO PARCIAL..... | 79 |
| 2.6.2.2.2 ESPECTROSCOPIA DE RMN | 80 |
| 2.6.2.2.3 CROMATOGRAFIA DE PERMEACÃO EM GEL..... | 80 |
| 2.6.2.2.4 ANÁLISE DA XILANA DE <i>E. globulus</i> POR LEX/SEC-ESI/MS | 80 |
| 2.6.3 CELULOSES | 81 |
| 2.6.3.1 ANÁLISE PRELIMINAR DAS CELULOSES..... | 81 |
| 2.6.3.1 CRISTALOGRAFIA DE RAIOS X..... | 82 |
| 3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS..... | 83 |
| 3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MADEIRAS | 83 |
| 3.1.1 ESTRUTURA MICROSCÓPICA DA MADEIRA | 83 |
| 3.1.1.1 OBSERVAÇÕES GERAIS DOS CORTES HISTOLÓGICOS | 83 |
| 3.1.1.2 CARACTERIZAÇÃO BIOMÉTRICA DOS VASOS | 84 |
| 3.1.1.3 OBSERVAÇÕES GERAIS DA PAREDE DOS VASOS POR SEM | 87 |
| 3.1.1.4 POROSIDADE DAS MADEIRAS..... | 89 |
| 3.1.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MADEIRAS | 91 |
| 3.1.3 CONCLUSÕES..... | 96 |
| 3.2 COMPORTAMENTO PROCESSUAL DAS MADEIRAS | 98 |
| 3.2.1 AVALIAÇÃO DA APTIDÃO AO COZIMENTO E BRANQUEAMENTO | 98 |
| 3.2.1.1 APTIDÃO AO COZIMENTO | 98 |
| 3.2.1.2 RETENÇÃO/DISSOLUÇÃO DE POLISSACARÍDEOS..... | 100 |
| 3.2.1.3 APTIDÃO AO BRANQUEAMENTO | 103 |
| 3.2.2 COMPORTAMENTO DAS MADEIRAS DURANTE O COZIMENTO KRAFT | 105 |
| 3.2.2.1 CONDIÇÕES DE COZIMENTO E CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS | 105 |
| 3.2.2.2 EVOLUÇÃO DA DESLENHIFICAÇÃO KRAFT | 106 |
| 3.2.2.3 RETENÇÃO/DISSOLUÇÃO DE POLISSACARÍDEOS AO LONGO DO COZIMENTO | 107 |
| 3.2.3 CONCLUSÕES..... | 115 |
| 3.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS COMPONENTES MACROMOLECULARES DAS MADEIRAS | 117 |
| 3.3.1 ESTRUTURA DAS LENHINAS..... | 117 |
| 3.3.1.1 ISOLAMENTO DAS LENHINAS | 117 |
| 3.3.1.2 FÓRMULAS EMPÍRICAS..... | 118 |
| 3.3.1.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL | 119 |
| 3.3.1.3.1 OXIDAÇÃO COM PERMANGANATO..... | 119 |
| 3.3.1.3.2 ESPECTROSCOPIA DE RMN | 123 |

| | |
|--|------------|
| 3.3.1.3.2.1 RMN de ^1H | 124 |
| 3.3.1.3.2.2 RMN de ^{13}C | 128 |
| 3.3.1.3.3 CROMATOGRAFIA DE PERMEACÃO EM GEL | 133 |
| 3.3.2 ESTRUTURA DAS XILANAS | 134 |
| 3.3.2.1 ISOLAMENTO DAS XILANAS | 134 |
| 3.3.2.2 COMPOSIÇÃO EM MONOSSACARÍDEOS | 135 |
| 3.3.2.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL | 136 |
| 3.3.2.3.1 ANÁLISE DE LIGAÇÕES | 136 |
| 3.3.2.3.2 RMN DE ^1H | 139 |
| 3.3.2.3.3 CROMATOGRAFIA DE PERMEACÃO EM GEL | 141 |
| 3.3.2.3.4 CARACTERIZAÇÃO DA XILANA DE <i>E. GLOBULUS</i> POR LEX/SEC/ESI-MS | 142 |
| 3.3.2.3.4.1 HIDRÓLISE ÁCIDA E FRACCIONAMENTO POR LEX/SEC | 143 |
| 3.3.2.3.4.2 ANÁLISE POR ESI-MS | 144 |
| 3.3.2.3.4.3 ANÁLISE POR ESI-MS/MS | 148 |
| 3.3.3 CELULOSE | 157 |
| 3.3.4 CONCLUSÕES | 159 |
| 3.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS COMPONENTES MACROMOLECULARES DAS PASTAS KRAFT | 163 |
| 3.4.1 ESTRUTURA DAS LENHINAS | 163 |
| 3.4.1.1 ISOLAMENTO DA LENHINA | 163 |
| 3.4.1.2 FÓRMULAS EMPÍRICAS | 165 |
| 3.4.1.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL | 168 |
| 3.4.1.3.1 OXIDAÇÃO COM PERMANGANATO | 168 |
| 3.4.1.3.2 ESPECTROSCOPIA DE RMN | 176 |
| 3.4.1.3.2.1 RMN de ^1H | 176 |
| 3.4.1.3.2.2 RMN de ^{13}C | 182 |
| 3.4.1.3.3 CROMATOGRAFIA DE PERMEACÃO EM GEL | 188 |
| 3.4.2 ESTRUTURA DAS XILANAS | 190 |
| 3.4.2.1 ISOLAMENTO DAS XILANAS | 190 |
| 3.4.2.2 COMPOSIÇÃO EM MONOSSACARÍDEOS | 190 |
| 3.4.2.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL | 192 |
| 3.4.2.3.1 ANÁLISE DE LIGAÇÕES | 192 |
| 3.4.2.3.2 RMN DE ^1H | 195 |
| 3.4.2.3.3 CROMATOGRAFIA DE PERMEACÃO EM GEL | 200 |
| 3.4.3 CELULOSE | 201 |
| 3.4.4 CONCLUSÕES | 204 |
| 3.5 RELAÇÃO ENTRE CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DAS MADEIRAS E PASTAS E COMPORTAMENTO NO COZIMENTO KRAFT E BRANQUEAMENTO | 207 |
| 3.5.1 COZIMENTO KRAFT | 207 |
| 3.5.2 BRANQUEAMENTO | 216 |
| 3.5.3 CONCLUSÕES | 222 |
| 4. CONCLUSÕES FINAIS | 225 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS | 231 |
| ANEXOS | 251 |

INTRODUÇÃO GERAL

Existem no mundo mais de 700 espécies de *Eucalyptus*, quase todas com origem na Austrália e Tasmânia [1]. Actualmente, cerca de 78% da floresta nativa da Austrália é dominada por espécies de *Eucalyptus* [2]. Em Portugal foram introduzidas cerca de 250 espécies, entre as quais a espécie *Eucalyptus globulus* demonstrou uma adaptação e desenvolvimento excepcionais. Actualmente, o *E. globulus* é cultivado predominantemente em regiões temperadas, destacando-se as plantações em Espanha, Chile, Equador, Perú, Bolívia, Argentina e no Estado de Rio Grande do Sul no Brasil [1]. Em Portugal a área arborizada ocupa cerca de 38% do território nacional, sendo o eucalipto (*Eucalyptus spp.*) a terceira espécie dominante (21%) a seguir ao pinheiro-bravo (*Pinus pinaster*, 30%) e sobreiro (*Quercus suber*, 22%) [3].

Portugal foi pioneiro na utilização de *E. globulus* para a produção de pastas kraft. Enquanto que grande parte das pastas comercializadas é proveniente de mistura de diferentes espécies, incluindo também madeira de resinosas, as pastas de eucalipto são geralmente produzidas a partir de uma única espécie, como o caso do *E. globulus* em Portugal e Espanha. Actualmente as pastas kraft de eucalipto, em particular as produzidas em Portugal, são consideradas de elevada qualidade pela sua excelente aptidão papelreira para o fabrico de papel de impressão e escrita. Este sector é quase totalmente abastecido pela floresta portuguesa, registando-se nos últimos anos um decréscimo da taxa de importação de madeira de eucalipto, até que em 2003 apenas foi importada madeira de pinho [4]. Durante o ano de 2003, registou-se a produção de $1,5 \cdot 10^6$ toneladas de pasta de eucalipto, sendo cerca de 89% relativas a pasta de eucalipto ao sulfato (pasta kraft) branqueada, colocando Portugal entre os maiores produtores de pasta de folhosas a nível europeu e mundial [4]. Desde 1999 este sector tem vindo a demonstrar um crescimento superior ao das restantes indústrias transformadoras, pelo que a indústria da pasta e papel em Portugal ocupa actualmente um lugar de destaque na economia nacional.

O *E. globulus* cultivado em Portugal apresenta vantagens tanto do ponto de vista florestal como tecnológico que favorecem a sua utilização como matéria-prima para a indústria papelreira, entre as quais se destacam:

- Atinge a taxa máxima de crescimento antes dos 15 anos, característica que é

favorável a plantações de curta duração [5]. Em Portugal, a rotação do corte é cerca de 8 a 12 anos para a produção de pasta [6], sendo os eucaliptos jovens preferidos pela indústria de produção de pasta [7] pelo seu baixo conteúdo em compostos polifenólicos em relação a árvores mais velhas [5,7]. Em consequência do seu rápido crescimento, a produção média anual é aproximadamente de $10 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$, podendo atingir na costa Norte de Portugal 20 a $30 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$ [6].

- A sua madeira combina densidade e teor em celulose relativamente elevado e baixo teor em lenhina, características favoráveis ao processamento, obtendo-se rendimentos elevados de produção de pasta e baixo consumo de reagentes [6,8].
- a aptidão papelreira das suas fibras para o fabrico de diversos tipos de papel.

Paralelamente ao *E. globulus* em Portugal e Espanha, outras madeiras de folhosas constituem importantes fontes de fibra curta para a produção de papel de elevada qualidade. Os exemplos mais notórios são a madeira de *Betula pendula*, uma espécie importante desde longa data nos países escandinavos, outras espécies de *Eucalyptus* como o *E. urograndis* e *E. grandis*, espécies bem estabelecidas na América do Sul, em particular na indústria brasileira de pasta e papel e, mais recentemente, algumas espécies de *Acacia* [9]. De facto, em particular a *A. mangium*, tem sido reconhecida também como uma fonte de matéria-prima promissora para a produção de papel na região Asiática, em particular na Indonésia [9,10]. Esta espécie tem um ciclo de vida relativamente curto (30-50 anos) e é originária do norte da Austrália e Papua Nova Guiné e também de algumas províncias da Indonésia [11]. Nos últimos anos, esta espécie foi introduzida noutros países asiáticos, tornando-se uma espécie de plantio e de rápido crescimento com potencial para a produção de pasta e papel [12]. No entanto, apesar da importância crescente desta espécie, a literatura internacional relacionada com a madeira e produção de pasta é ainda escassa, não estando, por isso, esclarecidas as características e vantagens desta espécie nos trabalhos publicados acessíveis até à presente data [12,13].

As madeiras de folhosas apresentam diferenças significativas no que se refere à estrutura morfológica, composição química e estrutura dos componentes, em particular da lenhina, celulose e hemiceluloses. É também amplamente reconhecido que diferentes madeiras de folhosas requerem condições de cozimento e branqueamento distintas para atingir a mesma extensão de deslenhificação e grau de brancura, respectivamente. No

entanto, não foram ainda estudadas, de forma sistematizada, as diferenças de comportamento entre espécies e os factores implícitos a estas. Por outro lado, enquanto que a madeira de *B. pendula* e as suas características papeleras são sobejamente conhecidas, há ainda falta de informação acerca da química dos componentes macromoleculares nas madeiras de *Eucalyptus* e *Acacia*, apesar da importância crescente destas folhosas na produção de pasta.

A importância que o *Eucalyptus globulus* assumiu nas últimas décadas como matéria-prima para a indústria da pasta provocou um interesse crescente pelas suas características particulares, em especial aquelas que se relacionam com o seu desempenho face aos processos de cozimento da madeira e propriedades das pastas, como forma de manter ou melhorar as vantagens que detém em relação a outras espécies. Além de programas de selecção e melhoramento genético, têm vindo a implementar-se incentivos à investigação multi-disciplinar da espécie e do processo de produção de pastas kraft de *E. globulus* português.

Uma das vertentes de investigação de grande relevância para a compreensão e optimização do desempenho papreiro da madeira é o conhecimento da forma como as características estruturais afectam o comportamento durante os processos de cozimento e branqueamento e ainda de que forma contribuem para as características finais da pasta crua obtida por este processo. O estudo sistemático e em simultâneo de espécies com origens, características e desempenhos diferentes pode ser adicionalmente esclarecedor pela contextualização e facilidade de interpretação de resultados face às diferenças e relações encontradas.

Assim, este trabalho tem como objectivos gerais:

- 1) Contribuir para o conhecimento fundamental das espécies *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus urograndis*, *Eucalyptus grandis* e *Acacia mangium* ainda pouco conhecidas do ponto de vista químico;
- 2) Estabelecer a influência da química e estrutura dos componentes macromoleculares da madeira *E. globulus* no comportamento durante o cozimento kraft e resposta ao branqueamento.
- 3) Contextualizar e explicar o comportamento do *Eucalyptus globulus* durante os processos de cozimento kraft e branqueamento face às outras folhosas suas concorrentes.

Para concretização destes objectivos foi sumariamente avaliada a morfologia, determinada a composição das madeiras de *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus urograndis*, *Betula pendula*, *Eucalyptus grandis* e *Acacia mangium* e os seus componentes macromoleculares foram estruturalmente caracterizados. Estas madeiras foram submetidas ao processo de deslenhificação kraft de forma a obter pastas com grau de deslenhificação semelhante (índice kappa) semelhante e as pastas obtidas foram branqueadas até ser atingido o mesmo grau de brancura. Realizaram-se cozimentos kraft com diferentes tempos de cozimento das espécies *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus urograndis* e *Betula pendula* seleccionando-se as madeiras parcialmente deslenhificadas e pastas das três fases de deslenhificação. Tanto os componentes macromoleculares das pastas com índice kappa semelhante como das madeiras parcialmente deslenhificadas foram isolados e caracterizados do ponto de vista estrutural. Finalmente, os resultados globais foram utilizados para relacionar as diferenças de comportamento das espécies face aos processos de cozimento e branqueamento com a composição química e estrutura das madeiras e, principalmente, com a estrutura da lenhina, celulose e hemicelulose.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 ESTRUTURA GERAL DA MADEIRA

As árvores com relevância industrial na área de pastas celulósicas pertencem aos grupos das gimnospérmicas e angiospérmicas dicotiledóneas. Entre as árvores gimnospérmicas (conhecidas comercialmente como resinosas ou *softwoods*), o pinheiro e o abeto constituem as principais fontes de matéria-prima para a indústria de pasta e papel. No caso das angiospérmicas dicotiledóneas (normalmente conhecidas como folhosas ou *hardwoods*), a faia, o eucalipto, a bétula e a acácia são as de maior importância neste sector industrial [14,15]. O tipo de madeira é uma das variáveis do processo de produção de pasta de maior importância na qualidade do produto final pelo que, da madeira de resinosas e madeira de folhosas, em consequência das suas diferentes características, se obtêm pasta e papel com diferentes propriedades.

1.1.1 ESTRUTURA MACROSCÓPICA

A FIGURA 1.1 apresenta a observação macroscópica do caule de uma árvore, permitindo identificar os vários tecidos que o compõe. Em termos de utilização como matéria-prima na indústria papeleira, o lenho (ou xilema) constitui a parte principal do tronco da árvore tanto pelo volume que ocupa como pela quantidade de matéria fibrosa que contém. Este tecido está organizado em anéis de crescimento concêntricos e é formado maioritariamente por células dispostas longitudinalmente, com funções de condução, suporte e ainda reserva de nutrientes. Possui também células orientadas no sentido radial (raios). Na secção transversal do xilema é possível diferenciar duas zonas: cerne e alburno. O cerne é composto por células que perderam as funções de condução e reserva, mantendo a função de suporte, enquanto que o xilema de alburno possui actividade fisiológica. O floema é, tal como o xilema, um tecido condutor. No entanto, enquanto que o xilema conduz água e nutrientes inorgânicos, o floema é responsável pela condução dos produtos

resultantes da fotossíntese no sentido descendente da árvore. O câmbio é um conjunto de células vivas responsável pela formação do xilema e do floema e, conseqüentemente, pelo crescimento radial da árvore. A medula é o tecido central da árvore estendendo-se ao longo de todo o comprimento do caule e tem como função o armazenamento. Finalmente, a casca é o elemento protector da árvore [15-17].

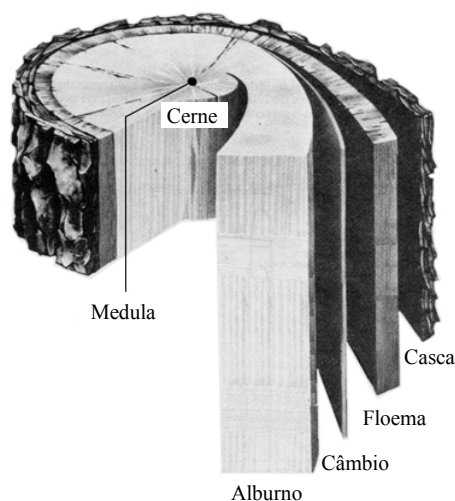


FIGURA 1.1 - Representação da estrutura macroscópica do caule de uma árvore [14]

1.1.2 ESTRUTURA MICROSCÓPICA

A nível microscópico, a madeira de folhosa possui uma estrutura mais complexa e variada em virtude do maior número de células diferenciadas que possui. A FIGURA 1.2 apresenta a imagem da estrutura geral das madeiras de resinosas e folhosas. Os elementos morfológicos que as constituem são ilustrados na FIGURA 1.3.

A madeira de resinosas constitui a origem de *fibra longa* da indústria papaleira. Apresenta uma estrutura simples constituída principalmente por traqueídeos [18,19] (FIGURA 1.2) que representam mais de 90% do volume da madeira [18,20]. Os traqueídeos são elementos morfológicos longos, cujo comprimento médio varia entre 2 e 5 mm [18], que acumulam as funções de condução e suporte [17,21,22] (FIGURA 1.3). De um modo geral, é atribuída a designação *fibras* aos traqueídeos da madeira de resinosa [22]. Os traqueídeos têm orientação longitudinal e possuem numerosas pontuações na parede por onde se estabelece comunicação inter-celular [17,19,21]. O parênquima, constituído por células agrupadas em

feixes orientados radial ou longitudinalmente (raios), possui funções de armazenamento de nutrientes [20] e é pouco abundante [18,19]. A madeira de resinosas possui ainda canais resínicos, que são espaços intercelulares onde é depositada a oleoresina resultante da actividade das células de parênquima circundantes [17].

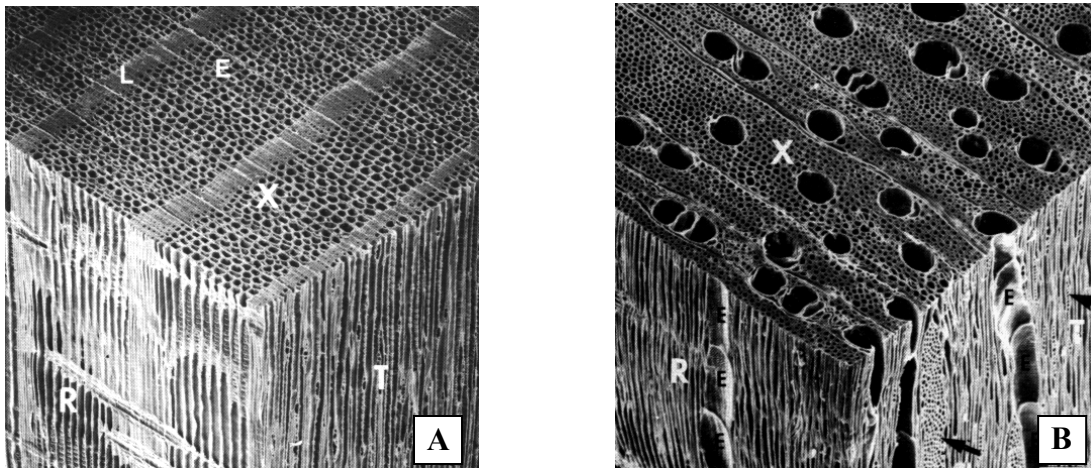


FIGURA 1.2 - Imagens observadas por microscopia electrónica de varrimento dos cortes radial (R), tangencial (T) e transversal (X) de madeira de resinosa (A) e madeira de folhosa (B) [18]

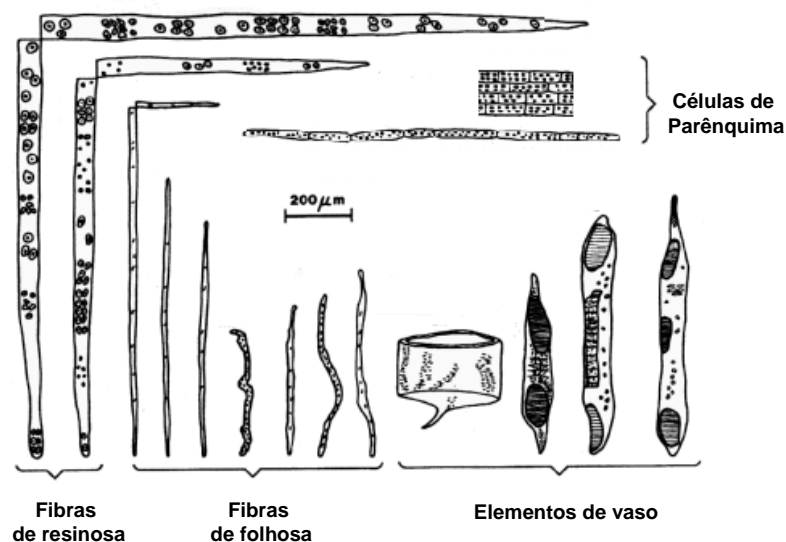


FIGURA 1.3 – Principais tipos de células observadas em madeira de resinosas e folhosas. Adaptado [16]

A estrutura da madeira de folhosas possui maior variedade de elementos morfológicos do que a madeira de resinosa. Possui elementos de vasos, fibras e células de

parênquima. As proporções relativas dos tipos de elementos morfológicos são variáveis mas, em média, cerca de 50% do volume é constituído por fibras (podendo chegar a 70% [17,21]), seguindo-se os vasos (30%) e parênquima (20%) [23]. A percentagem de parênquima, em volume, é muito superior no caso de madeira de folhosas em relação à madeira de resinosas [20,23], o que pode ter efeitos importantes nas propriedades físicas da madeira [18] e nas pastas obtidas de madeira de folhosa [23]. Segue-se a descrição necessariamente resumida dos principais elementos morfológicos da madeira com o objectivo de enunciar as principais características destes. A descrição mais extensa e pormenorizada pode ser encontrada na literatura [16,24].

Vasos

Os elementos de vasos são células simples que asseguram o transporte de fluídos nas árvores angiospérmicas [23]. Possuem extremidades abertas ou perfuradas, lúmens largos [20,23] e paredes finas [17] características que são adequadas à sua função. Os elementos de vasos podem apresentar comprimentos entre 0.18 mm e 1.33 mm e o diâmetro varia entre 20 e 300 μm [25] podendo, por isso, apresentar diferentes formas (FIGURA 1.3). O tamanho, a forma e a distribuição dos elementos de vasos varia consoante as espécies [20,23]. A proporção de volume da madeira ocupado por estes elementos é muito diversa, podendo ir de 6% até 55% [25]. Cada extremidade aberta dos elementos de vaso - placa de perfuração - é um ponto de união com o elemento seguinte cuja secção transversal quase coincide com a do elemento de vaso. Esta disposição permite a união topo a topo [21,23] para formar estruturas - vasos - que podem ter desde apenas alguns centímetros até alguns metros de comprimento [20] e que asseguram o fluxo longitudinal de água e nutrientes na planta. Existem 2 tipos de placas de perfuração: tipo escalariforme, que se distingue pela existência de aberturas paralelas, e simples que consiste numa abertura larga (FIGURA 1.3) [16,25].

Tal como os traqueídeos da madeira de resinosas, as paredes dos vasos possuem pequenas aberturas nas paredes para comunicação inter-celular que são designadas por pontuações, cuja membrana central é composta essencialmente por parede primária. As pontuações entre vasos e células do parênquima são semi-aureoladas, enquanto que entre células de parênquima são simples e entre traqueídeos são aureoladas. Em muitas espécies,

a parede inteira do vaso está coberta por pontuações em tal extensão que a maioria da parede tangencial é formada pela membrana das pontuações [23,25].

Fibras

A madeira de folhosas apresenta diferentes tipos de fibras, classificadas consoante a forma, espessura da parede e abundância e tipo de pontuações de alguma utilidade na identificação de espécies [23]: traqueídos vasculares, traqueídos vasicêntricos, fibrotraqueídeos e fibras libriformes. Os dois primeiros tipos são pouco frequentes e quando surgem são muito pouco abundantes. As fibras libriformes são mais alongadas, menos pontuadas e possuem paredes mais espessas que os fibrotraqueídeos. Apesar destas diferenças, ambos os tipos de células são designadas por fibras.

As fibras da madeira de folhosas possuem paredes celulares mais espessas e diâmetros mais pequenos do que os traqueídos da madeira de resinosas [20,21], FIGURA 1.3. O comprimento das fibras (0,8 mm a 2,3 mm [25]) é mais pequeno do que o de fibras da madeira de resinosas [20,23] pelo que, por vezes, é utilizada a terminologia madeira de *fibra curta* e madeira de *fibra longa* para referir, respectivamente, madeira de folhosas e madeira de resinosas. As fibras podem constituir entre 25-75% do volume da madeira, podendo chegar a representar 85% do peso do lenho [23].

A razão entre o volume de fibras e vasos e a espessura média da parede das fibras determinam a densidade da madeira [23,25], propriedade que influencia o comportamento da madeira no processo de produção de pasta. Ocorrem variações nas características biométricas, não só em cada anel de crescimento [23], mas também ao longo do comprimento da árvore [26] e, dentro da mesma espécie, consoante a idade [27] e proveniência da árvore [28].

Parênquima

As células do parênquima são células de armazenamento de nutrientes. Contêm extractáveis, taninos, amido e materiais inorgânicos incluindo sílicas e oxalato de cálcio. Estas células, cujas paredes podem ser espessas e lenhificadas, apresentam-se alinhadas longitudinalmente (parênquima axial) ou radialmente (parênquima radial ou raios),

isoladas ou em feixes (Figura 1.2). Na madeira de folhosas, o parênquima representa entre 5-34% do volume da madeira, enquanto que nas resinosas apenas 5-12% [23].

Quando os vasos perdem a sua actividade fisiológica, que coincide com a passagem da madeira do alburno para madeira do cerne, as células do parênquima situadas próximas destes expandem-se através das aberturas das pontuações para o lúmen dos vasos, obstruindo-os. Estas formações, que são paredes celulares do parênquima, designam-se por “tiloses”. A abundância de tiloses depende da espécie de árvore. Em alguns casos, nomeadamente nalgumas espécies de *Eucalyptus* [22], as tiloses preenchem completamente os vasos, ocluindo-os e provocando uma perda considerável de permeabilidade na madeira; noutros casos são praticamente inexistentes [16,18,23].

1.2 ESTRUTURA DA PAREDE CELULAR

A parede das diferentes células da madeira é formada por diversas camadas de disposição concêntrica (FIGURA 1.4) resultantes da organização e deposição diferenciada dos componentes estruturais. A espessura média e a percentagem de cada camada varia entre células de folhosa e resinosa, consequência de uma variação entre paredes celulares de elementos morfológicos diferentes [20] (TABELA 1.1).

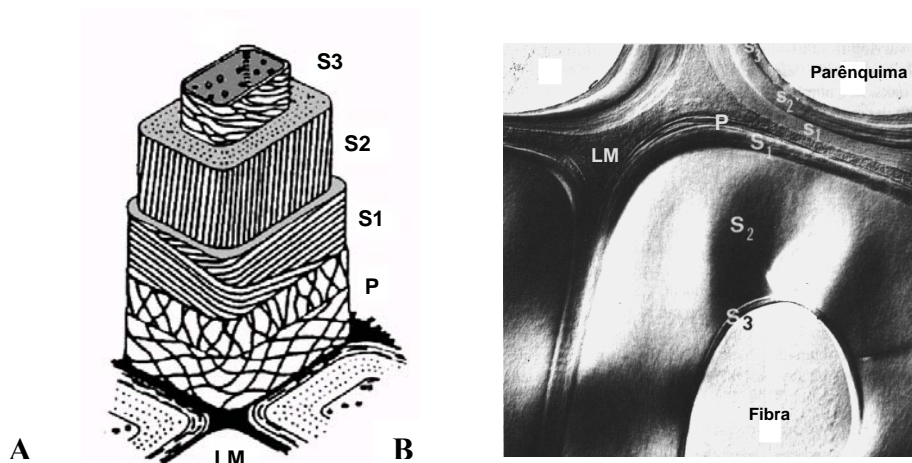


FIGURA 1.4 - A: Representação esquemática da estrutura da parede de uma fibra de madeira [20]

B: Corte transversal observado em microscopia electrónica de varrimento mostrando a parede celular de uma fibra e de uma célula de parênquima longitudinal adjacente [25]

LM - Lamela média; P - Parede primária; S1, S2, S3- sub-camadas da parede secundária;

TABELA 1.1 - Espessura média e percentagem relativa de cada camada na parede celular dos principais elementos morfológicos da madeira de uma folhosa (*Fagus crenata*) [20]

| Camada | Vasos | | Fibras libriformes/ fibrotraqueídeos | | Parênquima radial | |
|--------------|-------|---------|---|------------|-------------------|----|
| | µm | % | µm | % | µm | % |
| P | | | 0,07/0,07 | 1/5 | | |
| S1 | 0,25 | 25 (20) | 0,51/0,24 | 10/16 (15) | 0,50 | 27 |
| S2 | 0,50 | 50 (52) | 4,32/0,99 | 87/67 (80) | 0,92 | 50 |
| S3 | 0,25 | 25 (28) | 0,10/0,17 | 2/12 (5) | 0,44 | 23 |
| Total | 1,00 | | 5,00/1,47 | | 1,86 | |

Entre parêntesis: valores calculados a partir dos dados referentes à distribuição de volume de tecido na bétula [29]

A lamela média é uma camada fina de união entre as células com espessura de 0,1 a 0,2 µm [17]. Ocasionalmente elementos celulósicos (microfibrilas) podem atravessar esta camada mas, em geral, a lamela média é constituída apenas por lenhina, hemiceluloses e pectinas [20]. Os cantos das células são constituídos essencialmente por lenhina [17]. A parede celular propriamente dita é dividida em diferentes camadas em função das formas de orientação das microfibrilas de celulose: parede primária e parede secundária. As características da parede variam consoante o tipo de elemento morfológico, pelo que se apresentam na TABELA 1.1 alguns valores de espessura e percentagem relativa de cada camada para o caso de uma folhosa.

A parede primária é a primeira camada depositada durante a primeira fase do desenvolvimento da célula. É constituída maioritariamente por lenhina e, em menor quantidade, por celulose e hemicelulose e ainda material péctico (essencialmente derivados do ácido poligalacturónico). A distinção entre a lamela média e a parede primária é, por vezes, difícil, adoptando-se o termo lamela média composta para o conjunto destas duas camadas [17,20]. As fibrilas de celulose estão entrecruzadas na região exterior da parede primária, mas na zona interior da camada, estão orientadas de forma transversal em relação ao eixo da célula [20,30].

A parede secundária é característica das células de madeira distinguindo-se pela disposição paralela das microfibrilas de celulose [17]. Com base no alinhamento das microfibrilas em relação ao eixo da célula, é possível distinguir camadas distintas:

I. A parede secundária exterior (S1) apresenta uma espessura entre 0,2 a 0,3 μm e possui várias sub-camadas onde microfibrilas de celulose estão orientadas em hélice [17]. Na região mais interior da S1, as microfibrilas assumem gradualmente a orientação apenas de hélice em Z [30]. É constituída por celulose, lenhina e pouca hemicelulose [17].

II. A parede secundária média (S2) representa a maior fracção relativa da parede celular embora a sua espessura possa variar entre 1-5 μm . É formada por celulose, hemicelulose e ainda lenhina que representa 15 a 20% da sua massa [17]. Todas as microfibrilas da parede secundária estão orientadas de forma quase paralela ao eixo da fibra. O ângulo fibrilar da S2 está compreendido entre 5° e 20°. A espessura da parede S2 (2 a 6 μm) e a sua orientação particular têm um efeito pronunciado nas propriedades mecânicas da madeira em geral e é determinante no comportamento físico das fibras [30].

III. A parede secundária interior (S3) é a última camada fibrilar e envolve o lúmen da célula. As suas características são diferentes da parede secundária média. As fibrilas estão dispostas com alguma inclinação em relação ao eixo da fibra e não são completamente paralelas [20].

1.3 CONSTITUINTES QUÍMICOS DA MADEIRA

Os principais componentes da madeira são os polímeros que compõem as paredes celulares de materiais vegetais: celulose, hemiceluloses e lenhina. Estes polímeros constituem, no conjunto, cerca de 95% do peso da madeira. Existem também constituintes poliméricos minoritários como pectinas e amido. Os compostos orgânicos de baixo peso molecular são menos abundantes e de natureza química variada (compostos alifáticos, terpenos, esteróis, compostos fenólicos, entre outros) sendo correntemente designados como extractáveis pela relativa facilidade com que são extraídos da madeira com solventes orgânicos ou com soluções aquosas [31]. Existe ainda uma fracção de material inorgânico referida vulgarmente como cinzas. A abundância e estrutura dos constituintes da madeira e a sua distribuição na madeira de folhosas e resinosas são relativamente bem conhecidas havendo diversos trabalhos de revisão sobre este assunto [32-36].

1.3.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA

A celulose é o constituinte maioritário da madeira de resinosas e folhosas, representando cerca de 40 a 50% da matéria seca da madeira [32,37]. A madeira de resinosas contém aproximadamente entre 25 e 30% de hemiceluloses [37] e cerca de 26 a 32% de lenhina [38] e a madeira de folhosas apresenta tipicamente 20 a 35% de hemiceluloses [35,37] e 20 a 28% de lenhina [38]. O conteúdo em extractáveis compreende-se entre 0,4 e 4,7% para madeira de resinosas e folhosas de zonas temperadas, embora a percentagem de extractáveis possa atingir valores muito superiores em algumas resinosas e também em folhosas tropicais [32]. A percentagem de cinzas pode variar entre 0,2 e 1% na madeira de resinosas e folhosas [32]. A composição química da madeira de uma mesma espécie pode sofrer variações dependentes da localização geográfica da árvore como revelam alguns estudos relacionados com a composição química do *E. globulus* [39,40].

1.3.2 CELULOSE

A celulose é um polímero linear constituído por unidades de β -D-glucopirranose, em conformação de cadeia 4C_1 , unidas por ligações glicosídicas $\beta(1\rightarrow4)$ (FIGURA 1.5). A estrutura linear da cadeia cujas unidades apresentam a configuração β só é possível pela rotação de 180° no eixo C1-C4 da unidade de glucose seguinte e, por isso, a unidade estrutural da cadeia de celulose que se repete é a celobiose [32,37,41,42] com um comprimento de 1,03 nm [32,37,41]. O grau de polimerização da celulose é dado pelo número de unidades de glucose, n , compreendendo-se entre 5000 e 10000 na celulose nativa da madeira [37,44]. Sendo 162 a massa molecular relativa de cada unidade de glucose, a massa molecular relativa da celulose é de cerca de 800.000-1600.000.

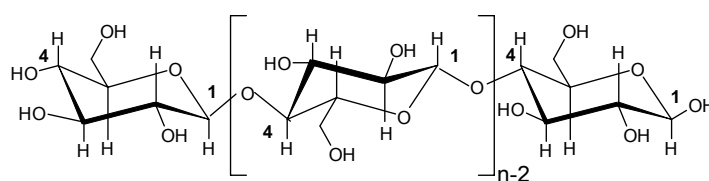


FIGURA 1.5 - Estrutura de uma cadeia de celulose

1.3.2.1 ESTRUTURA SUPRAMOLECULAR

Os grupos hidroxilo de cada molécula de glucose são responsáveis pelo comportamento químico e físico da celulose, bem como pela organização de estruturas supramoleculares. Estabelecem-se pontes de hidrogénio intra-moleculares entre os grupos hidroxilo em C-6 de um resíduo de glucose e em C-2 no resíduo adjacente e ainda entre o grupo hidroxilo em C-3 e o oxigénio do anel piranosídeo do anel adjacente. Entre cadeias, as pontes de hidrogénio ocorrem através dos grupos hidroxilo em C-3 e C-6 [37,41,43,44]. É referida ainda na literatura [41] a ligação entre o grupo hidroxilo em C-6 e o oxigénio envolvido na ligação glicosídica da cadeia adjacente como segunda ponte de hidrógeno inter-molecular. Esta ligação adicional só é possível considerando que não é estabelecida a ligação intra-molecular referida anteriormente entre os grupos hidroxilo em C-6 e C-2. A regularidade espacial dos grupos hidroxilo e o envolvimento destes em pontes de hidrogénio favorece a coesão entre cadeias e permite a formação de estruturas supramoleculares organizadas.

Célula unitária de celulose

A celulose nativa, designada em termos cristalográficos por *Celulose I*, obedece a um modelo de unidade cristalina (ou célula unitária) monoclinica, assim denominada pelo facto de possuir os três eixos (**a**, **b** e **c**) de comprimentos diferentes e o ângulo definido por dois desses eixos ser diferente de 90° - FIGURA 1.6.A.

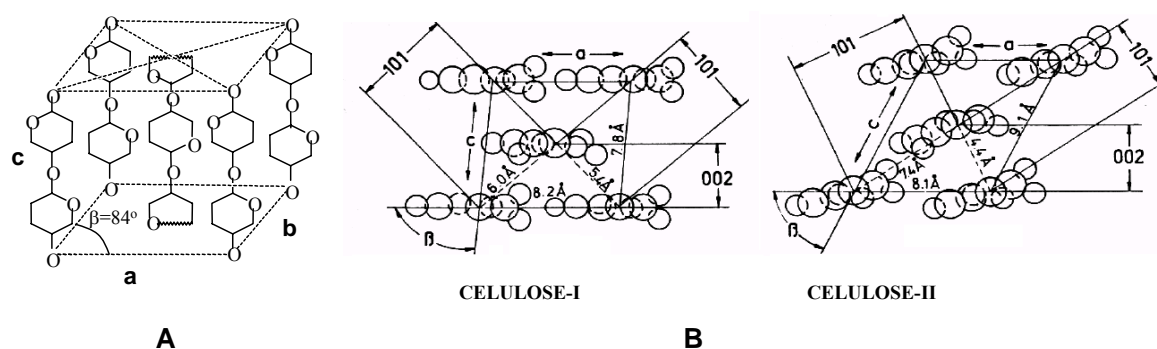


FIGURA 1.6 – A Célula unitária de celulose-I [41] segundo Meyer, Mark e Mish.

B Projecção da célula unitária no plano **a-c** [41]: célula unitária de celulose-I segundo Meyer, Mark e Mish e célula unitária de celulose-II segundo Andress.

Segundo correntes de opinião recentes, a Celulose I pode encontrar-se na madeira também como célula triclinica, localizando-se na região exterior dos cristalitos [44]. A cadeia central de celulose encontra-se na mesma direcção das cadeias dispostas nas esquinas da célula (disposição paralela) [37], embora alguns estudos citados na literatura [32,41] defendam a disposição espacial anti-paralela das cadeias de celulose na célula unitária.

A celulose pode adoptar outras estruturas polimórficas além da celulose-I (FIGURA 1.6.B). A modificação da célula unitária, detectável por difracção de raios x, acontece quando a celulose é sujeita a um tratamento alcalino ou quando a celulose nativa em solução é precipitada em água. Obtém-se desta forma, a celulose-II. A modificação traduz-se por uma alteração da dimensão dos eixos **a**, **b** e **c** e do ângulo β . [32,41]

Organização fibrilar

Embora a composição química da celulose esteja já bem elucidada, as suas estruturas cristalina e supramolecular continuam a ser investigadas e a ser alvo de alguma controvérsia. A unidade estrutural supramolecular organizada de menor dimensão que constitui a fibra é o cristalito elementar, embora nem sempre seja referenciado na literatura e seja assumido, nesse caso, a fibrila elementar como a mais pequena unidade estrutural da fibra. A coesão no interior das fibrilas elementares é assegurada pela partilha de cadeias longas de celulose entre cristalitos (FIGURA 1.7) [41].

As fibrilas elementares possuem regiões altamente organizadas (cristalinas) que são interrompidas por zonas menos ordenadas (amorfas) e constituem as diferentes camadas da parede celular [32,41,42].

As fibrilas elementares associam-se constituindo grupos que, consoante o tamanho, se designam por microfibrilas ou macrofibrilas de celulose. A referência a macrofibrilas é vulgarmente omitida na literatura, por inclusão destas no grupo geral das microfibrilas ou, por vezes, surge como a designação para um conjunto de microfibrilas – FIGURA 1.7. A alta organização supramolecular e elevado grau de polimerização da celulose traduz-se na sua insolubilidade na maior parte dos solventes orgânicos e baixa reactividade [37,42] e é responsável pela rigidez, densidade, entre outras propriedades mecânicas tanto da madeira como de fibras de pastas [42]. Apesar dos diferentes modelos da estrutura interna da

parede celular descritos na literatura [45] a descrição geral refere que as microfibrilas estão dispostas numa matriz de hemiceluloses e outros polissacarídeos, sendo o conjunto envolvido por lenhina como material aglutinante.

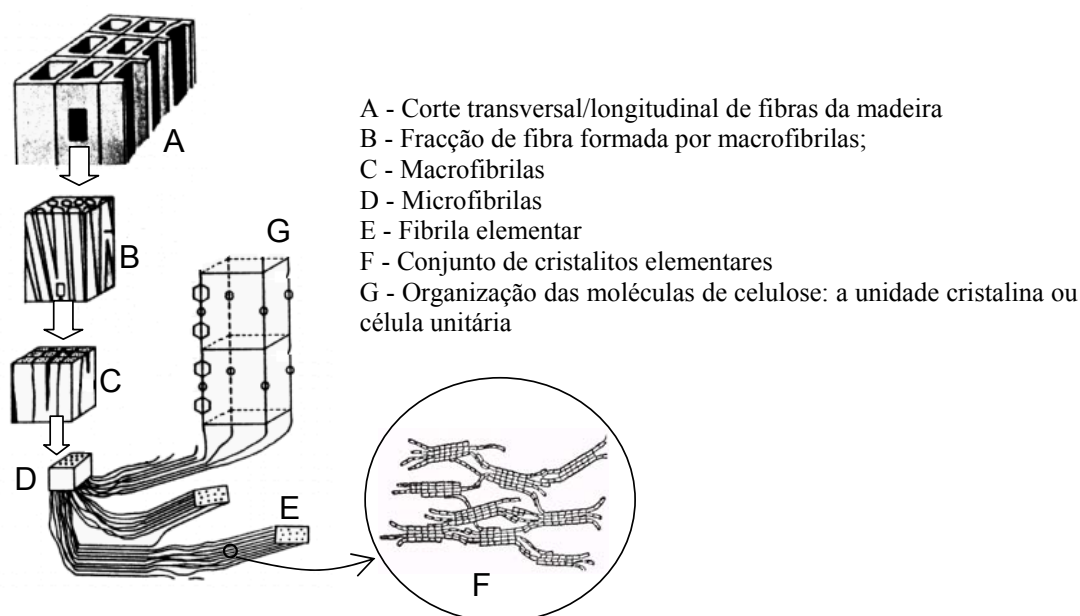


FIGURA 1.7 - Representação esquemática da organização gradual da celulose na parede da fibra da madeira (adaptado [41,42])

1.3.3 HEMICELULOSES

As hemiceluloses são polissacarídeos não celulósicos da madeira, encontrando-se predominantemente na parede primária e secundária, embora uma pequena quantidade possa também existir na lamela média [46]. São polímeros com reduzido grau de polimerização [37], sendo 70-130 para as resinosas e 100-200 para as folhosas [47], e possuem geralmente uma estrutura ramificada. A natureza e abundância relativa das hemiceluloses diferem com o tipo de madeiras. A cadeia principal de uma hemicelulose pode ser constituída por apenas um único tipo de unidade (D-xilose, como no caso das xilanas, principais hemiceluloses da madeira de folhosas) ou por dois ou mais tipos diferentes de unidades (D-manose e D-glucose nas glucomananas, hemiceluloses predominantes em madeira de resinosas [47]. Além do(s) monossacarídeo(s) constituinte(s) da cadeia principal, fazem parte da estrutura das hemiceluloses outros monossacarídeos

como o ácido 4-*O*-metilglucurónico, a D-galactose, L-arabinose e L-ramnose.

A cadeia principal das glucomananas é um heteropolímero constituído por unidades de β -D-glucopirranose e β -D-manopirranose unidas por ligações glicosídicas α -(1 \rightarrow 4) [37]. Este tipo de hemicelulose é muito mais abundante na madeira de resinosas (15-20%) com a particularidade de possuir grupos acetilo e substituintes laterais de α -D-galactose unida à cadeia principal por ligações α -(1 \rightarrow 6) (*O*-acetil-galactoglucomananas) - FIGURA 1.8 [37,47,48]. A madeira de resinosas contém ainda outros polissacarídeos entre os quais se destacam as arabinoglucuronoxilanas (5-10%) [37]. As glucomananas (ou hexosanas) aparecem em baixa quantidade em folhosas (2 a 5%).

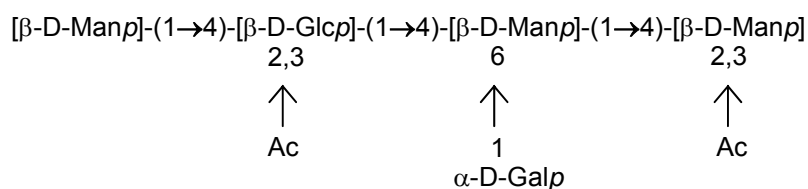


FIGURA 1.8 - Representação abreviada da estrutura da hemicelulose mais comum de madeira de resinosas: *O*-acetil-galactoglucomana. Adaptado de [37,47]

Manp=manopirranose; Glcp=glucopirranose; Galp=galactopirranose; Ac=CH₃CO (em média, 1 grupo acetilo na posição 2 ou 3 de Manp ou Glcp por cada 3 a 4 unidades de hexose)

A hemicelulose mais abundante na madeira de folhosas é a *O*-acetil-4-*O*-metilglucurono- β -D-xilana (FIGURA 1.9), vulgarmente designada glucuronoxilana ou simplesmente xilana. O conteúdo em xilanas das folhosas varia entre 15 e 30% [37]. A cadeia principal de unidades de D-xilopirranose unidas por ligações glicosídicas β -(1 \rightarrow 4) apresenta com elevada frequência substituições laterais nos grupos OH em C-2 ou C-3 por grupos acetilo: cerca de 7 em cada 10 unidades de xilose. A intervalos irregulares, em C-2 também ocorre ligação glicosídica α -(1 \rightarrow 2) com o ácido 4-*O*-metil- α -D-glucurónico. A frequência deste ácido urónico é de cerca de 1 por cada 10 resíduos de xilose [37,47], encontrando-se distribuído irregularmente [49]. A sequência terminal das cadeias das xilanas consiste numa combinação de xilose, ramnose e ácido galacturónico com a seguinte ordem: [- \rightarrow 4)-[β -D-Xylp]-(1 \rightarrow 3)-[α -L-Rhap]-(1 \rightarrow 2)-[α -D-GalpA]-(1 \rightarrow 4)-[β -D-Xylp] [37].

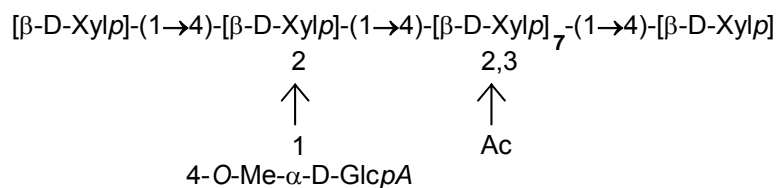


FIGURA 1.9 - Representação abreviada da estrutura da hemicelulose mais comum de madeira de folhosa: *O*-acetil-metilglucuronoxilana. Adaptado de [37,47]

Xylp=xilopirano; 4-*O*-Me- α -D-GlcpA=Ácido 4-*O*-metil- α -D-glucopiranosilurónico;
Ac=CH₃CO (o grupo acetilo pode estar na posição 2 ou 3 de Xylp).

A madeira de resinosa possui também uma pequena quantidade de xilanas que diferem das de folhosa pela presença de arabinofuranose unida por ligação glicosídica α -(1 \rightarrow 3), pela ausência de grupos acetilo e pelo conteúdo relativo superior em ácido 4-*O*-metilglucurónico [47,48].

1.3.4 LENHINA

A lenhina é um heteropolímero aromático com uma estrutura tridimensional irregular. É constituída por unidades de fenilpropano com diferentes padrões de substituição e unidas por vários tipos de ligações. Como consequência da heterogeneidade das ligações entre unidades de fenilpropano, a lenhina não pode ser descrita por uma fórmula simples como no caso dos polissacarídeos. O conhecimento dos precursores e da biossíntese da lenhina permitiu compreender a sua natureza aromática, a sua estrutura heterogênea na parede celular, bem como os tipos de ligações e grupos funcionais. Os álcoois *p*-cumarílico (1), coniferílico (2) e sinapílico (3) (FIGURA 1.10), são os precursores biossintéticos da lenhina, diferindo entre si somente no número de grupos metoxilo substituintes [38,50,51].

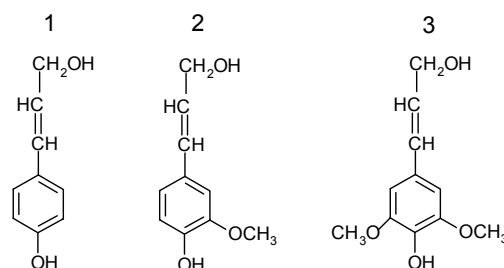


FIGURA 1.10 - Precursores da lenhina: 1 – álcool *p*-cumarílico, 2 – álcool coniferílico, 3 – álcool sinapílico

A biossíntese da lenhina envolve a desidrogenação oxidativa destes precursores e o seu acoplamento radicalar. O elevado número de estruturas de ressonância possíveis para os radicais multiplica o número de possibilidades de ligação entre os três álcoois, justificando a grande variedade estrutural encontrada na lenhina.

A posterior polimerização dá-se por ligação sucessiva dos precursores monoméricos aos terminais do polímero em crescimento, frequentemente com a participação dos grupos fenólicos livres ou por acoplamento de dois grupos terminais radicalares [38,50,51]. Assim, a estrutura final da lenhina é determinada pela reactividade e frequência das unidades estruturais precursoras.

A lenhina das folhosas é formada por polimerização dos três precursores, com predomínio do álcool sinapílico, enquanto que a lenhina das resinosas provém dos álcoois cumarílico e coniferílico, sendo este último o predominante. Em ambos os casos, o álcool cumarílico é o precursor que menos contribui para a estrutura da lenhina. Os tipos de unidades aromáticas que constituem a lenhina são correntemente designadas por unidades dos tipos seringilo, guaiacilo e *p*-hidroxifenilo conforme possuam, respectivamente, dois, um ou nenhum grupo metoxilo – FIGURA 1.11. A designação para cada um dos átomos da unidade fenilpropano é apresentada na mesma figura.

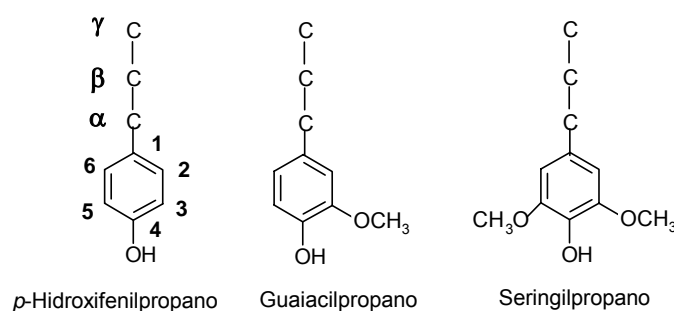


FIGURA 1.11 - Unidades de fenilpropano constituintes da lenhina

Em consequência da diferente polimerização dos três precursores em madeira de resinosas e folhosas, a lenhina de resinosas apresenta grupos aromáticos predominantemente do tipo guaiacilo enquanto que a lenhina de folhosas possui grupos guaiacilo e seringilo em quantidade muito superior aos grupos *p*-hidroxifenilo. Por conveniência, um tipo de lenhina cujos grupos aromáticos sejam predominantemente tipo

guaiacilo ou tipo guaiacilo e seringilo são designadas por, respectivamente, lenhina guaiacilo ou lenhina guaiacilo-seringilo ou simplesmente lenhina G ou G/S. A razão entre os três tipos de unidades é designada razão S:G:H.

1.3.4.1 ESTRUTURA DA LENHINA

Ligações intramoleculares

A formação de ligações éter alquilarílico é a mais favorável termodinamicamente, de que é exemplo o caso da ligação entre os radicais que originam estruturas do tipo β -O-4 [50], conduzindo a uma abundância até cerca de 60% destas ligações intermoleculares na lenhina [38]. As ligações possíveis entre unidades fenilpropano e os grupos funcionais são ilustradas na FIGURA 1.12 e as suas abundâncias relativas na lenhina de madeira de resinosa e folhosa são apresentadas na TABELA 1.2.

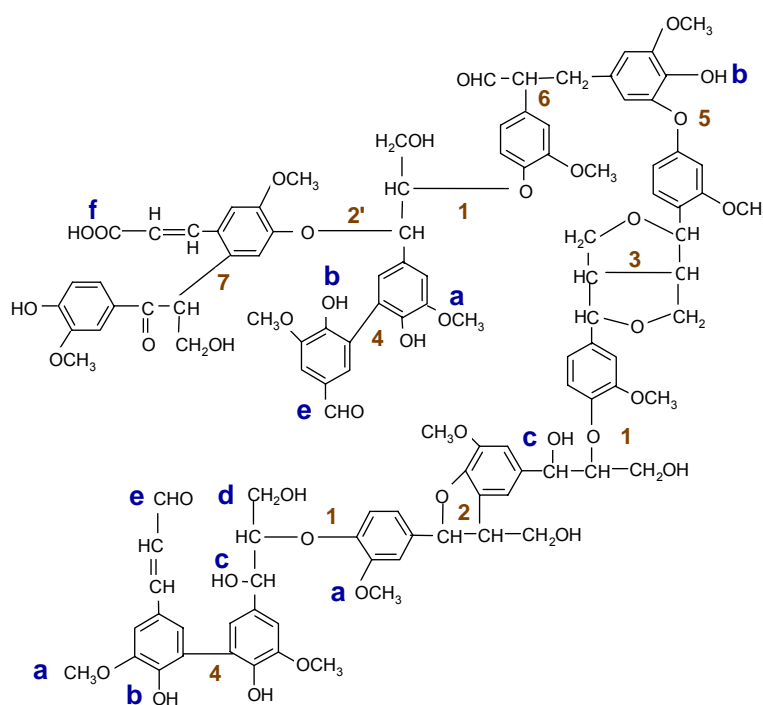


FIGURA 1.12 - Fracção de lenhina representando as principais ligações entre unidades fenilpropano. As unidades fenilpropano estão representadas como unidades guaiacilpropano, embora as estruturas possam ter um, dois ou nenhum grupo OCH₃. A numeração refere-se às ligações (TABELA 1.2) e as letras referem-se aos grupos funcionais (TABELA 1.3)

TABELA 1.2 - Abundância relativa (%) dos tipos de ligações mais relevantes na lenhina de resinosa e folhosa [38,51-54]

| Tipo de ligação | Resinosa | Folhosa |
|--------------------------------|----------|---------|
| β -O-4 (1) | 43-50 | 50-65 |
| β -5 + α -O-4 (2) | 9-12 | 4-6 |
| α -O-4 (2') | 6-8 | 4-8 |
| β - β (3) | 2-4 | 3-7 |
| 5-5' (4) | 10-25 | 4-10 |
| 4-O-5' (5) | 4 | 6-7 |
| β -1 (6) | 3-7 | 5-7 |
| C-6, C-2 (7) | 3 | 2-3 |

A numeração indicada refere-se à FIGURA 1.12

A lenhina de folhosas apresenta maior abundância relativa de ligações do tipo β -O-4 do que a de resinosas e há mais unidades seringilpropano envolvidas em ligações β -O-4 (34-39%) do que unidades guaiacilpropano (22-28%) [51], o que significa que o grupo fenólico eterificado é mais frequente em unidades seringilpropano do que em unidades guaiacilpropano [51]. De facto, a grande maioria das unidades seringilpropano estão eterificadas [55,56].

As estruturas formadas por ligações carbono-carbono entre anéis aromáticos (ligação 5-5' ou 2-6') ou por ligações éter entre anéis aromáticos (ligação 4-O-5') ou ligação carbono-carbono entre um anel aromático e a cadeia lateral de unidades adjacentes (β -5, β -6, β -1) e entre cadeias laterais (β - β) são designadas vulgarmente como estruturas condensadas. A ligação β - β entre unidades é frequentemente acompanhada da ligação entre o carbono α de uma unidade e o carbono γ da unidade adjacente (ligação α -O- γ), formando uma estrutura do tipo pinoresinol ou seringaresinol (estrutura **3**, FIGURA 1.12), conforme estejam envolvidas, respectivamente, unidades G ou S. A ligação β -5 surge entre unidades também unidas por ligações α -O-4, formando uma estrutura cíclica do tipo fenilcumarano (estrutura **2**, FIGURA 1.12).

De um modo geral, a lenhina de resinosas contém maior frequência de ligações carbono-carbono e menor frequência de ligações éter em relação à lenhina de folhosas [21] o que está relacionado com o facto de a lenhina de resinosas possuir predominantemente unidades do tipo guaiacilpropano. Nestas unidades, a posição 5 do anel aromático está livre proporcionando mais um local de ligação carbono-carbono em relação a unidades

seringilo. Com efeito, uma das maiores diferenças entre as lenhinas de resinosas e folhosas (TABELA 1.2) é a percentagem de estruturas condensadas, de modo particular estruturas com ligação 5-5', que é superior na lenhina de resinosas.

Grupos funcionais

A lenhina contém diversos grupos funcionais como grupos metoxilo, grupos hidroxilo fenólicos e hidroxilo alifáticos primários e secundários, grupos éter e ainda grupos carbonilo e carboxilo frequentemente conjugados, sendo as unidades correspondentes designadas respectivamente do tipo *cinamaldeído* e do tipo *ácido cinâmico*. Além destes é possível a presença de unidades com cadeia lateral reduzida. A TABELA 1.3 resume a abundância relativa de cada grupo funcional na lenhina de resinosa e folhosa, bem como a frequência dos tipos referidos de cadeia lateral da unidade fenilpropano (ufp).

TABELA 1.3 - Número de grupos funcionais de lenhina por 100 ufp [38,51,53,57,58]

| Grupo funcional | Resinosa | Folhosa |
|-------------------------------------|--------------------|----------------------|
| Metoxilo (a) | 92-96 | 132-146 ¹ |
| OH fenólico (b) | 20-28 ¹ | 9-20 |
| OH benzílico (c) | 16 | - |
| OH alifático (d) | 120 ¹ | - |
| Carbonilos totais (e) | 20 | 3 ² -17 |
| Carboxilo (tipo ácido cinâmico) (f) | - | 11-13 ² |

1 – *Milled Wood Lignin*; 2 – Lenhina dioxano; A numeração indicada refere-se à FIGURA 1.12

A diferença mais relevante no que se refere à frequência de grupos funcionais entre os dois tipos de lenhina está relacionada com o superior teor de grupos metoxilo em folhosas em relação a resinosas, reflexo da presença de unidades S na sua constituição. Os dados apresentados na tabela anterior demonstram que há na literatura grande disparidade de valores, tanto em relação a resinosas como folhosas. Se bem que a abundância relativa de grupos funcionais depende em grande parte da origem da lenhina, o método de isolamento desta influencia consideravelmente tanto a frequência de ligações intermoleculares como de grupos funcionais. Os resultados apresentados são, por isso, apenas indicativos de uma gama de valores para o parâmetro em causa.

Tanto o método de isolamento de MWL (*milled wood lignin*) como o de acidólise (através do qual se obtém a lenhina dioxano) provoca a clivagem de ligações β -O-4 e α -O-4 e, consequentemente, aumenta a abundância de grupos hidroxilo fenólicos. Por outro lado, a metodologia de análise subjacente à determinação de cada grupo funcional, com as suas particularidades como o tipo de reacção envolvida, que determina a especificidade da análise, e o método de detecção do produto de reacção, afecta também a frequência obtida para cada grupo funcional. Por este motivo, sempre que disponível, aos valores apresentados deve ser acrescentada a informação relativa ao método de isolamento de lenhina quando se comparam valores de diferentes origens. Por outro lado, qualquer dado apresentado relativo a lenhinas refere-se a uma média devido a uma distribuição desigual nas células das unidades estruturais da lenhina, facto que deve ser considerado particularmente quando se trata de frequências de subestruturas em lenhinas de folhosa. Na secção 1.3.7 é apresentado um breve sumário da distribuição da lenhina na parede celular e em diferentes elementos morfológicos, ilustrando este facto.

1.3.5 COMPLEXOS LENHINA-POLISSACARÍDEOS

Durante a biossíntese da lenhina, além da reacção com precursores derivados do álcool *p*-cumarílico, os monómeros terminais da macromolécula em crescimento podem reagir com uma unidade pertencente a um polissacarídeo, levando à formação de complexos lenhina-polissacarídeo (LCC) [50,59,60]. A coesão da complexa estrutura da parede celular e a dificuldade de isolamento da celulose, hemiceluloses e lenhina de forma completa por tratamentos químicos selectivos são evidências de que existe uma associação entre os vários componentes macromoleculares e não apenas uma mistura física entre eles [50].

Há evidências de associação entre lenhina e celulose através de pontes de hidrogénio [50,61,62] e ligações éter [63], mas este assunto não está ainda completamente elucidado. As unidades de galactose, arabinose e ácido 4-*O*-metilglucurónico, pela sua posição acessível e pela sua abundância nestes complexos, são indicadas como unidades envolvidas nestas ligações [50,64-66] formadas durante a biossíntese da lenhina. As ligações propostas são do tipo éter benzílico (entre C α de uma unidade fenilpropano e um grupo hidroxilo de uma unidade de açúcar), éster benzílico (entre C α de uma unidade

fenilpropanóide e um grupo carboxilo de uma unidade ácido urónico) e ainda do tipo fenilglicosídico e benzilglicosídica envolvendo, respectivamente, o C-4 e o C α de uma unidade fenilpropano e o carbono anomérico de uma unidade de açúcar [59].

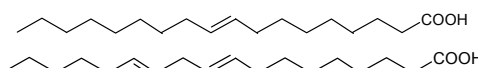
1.3.6 EXTRACTÁVEIS

Os extractáveis da madeira, apesar de representarem apenas uma fracção menor da sua constituição, podem conferir características particulares à madeira do ponto de vista da produção de pasta e papel. Por outro lado, a abundância e a composição dos extractáveis varia significativamente entre espécies o que pode ser utilizado para classificação taxonómica baseada na composição química [67], apesar de diferentes partes de uma mesma árvore poderem apresentar algumas diferenças [31,68,69] e ocorrerem variações decorrentes do armazenamento e secagem da madeira [68,70]. Os extractáveis localizam-se fundamentalmente nos canais resínicos das resinosas e células de parênquima radial na madeira de resinosas e folhosas. A madeira do cerne é particularmente rica em extractáveis, principalmente compostos fenólicos [31].

Compostos alifáticos

O grupo dos compostos alifáticos engloba uma grande variedade de compostos como alcanos, álcoois e ainda ácidos gordos, saturados e insaturados, na forma livre ou esterificada (TABELA 1.4).

TABELA 1.4 - Grupos e estruturas de compostos alifáticos

| Grupo | Estrutura | |
|-----------------------------|---|--|
| Alcanos | $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ | $n = 8-30$ |
| Álcoois | $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$ | $n = 16-22$ |
| Ácidos gordos (saturados) | $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ | $n = 10-24$ |
| Ácidos gordos (insaturados) |  | Exemplos: Ácido oleico Δ^9 Ácido linoleico $\Delta^{9,12}$ |
| Ésteres do glicerol | $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OR} \\ \\ \text{CH}-\text{OR}' \\ \\ \text{CH}_2-\text{OR}'' \end{array}$ | R,R',R'' – radicais acilo correspondentes a ácidos gordos saturados ou insaturados |
| Ceras (ésteres de álcoois) | $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{OR}$ | |

Terpenos e Terpenóides

Os terpenos são quimicamente definidos como produtos da reacção *cabeça com cauda* de duas ou mais moléculas de isopreno (2-metil-1,3-butadieno) [71], podendo ser divididos em várias classes de acordo com o número de unidades de isopreno que os constitui [31,72]. A oleoresina (presente nos canais resínicos das resinosas) contém monoterpenos, pequenas quantidades de sesquiterpenos e ainda diterpenos tricíclicos, comumente designados como ácidos resínicos, de que é exemplo o ácido abiético – [30,31,69]. Os triterpenóides constituem um dos grupos mais vastos de compostos naturais no qual estão incluídos os esteróis. Os esteróis apresentam tipicamente um anel tetracíclico, FIGURA 1.13, sendo abundantes nas células do parênquima das folhosas. Praticamente todos os esteróis da madeira possuem um grupo hidroxilo na posição 3 e uma cadeia lateral na posição 17 [73]. Os esteróis podem estar presentes na forma de ésteres de ácidos gordos (ésteres de esterilo) tanto em resinosas como folhosas. Os esteróis mais comuns são o β -sitosterol, β -sitostanol, estigmasterol, campesterol e o citrostadienol, sendo o primeiro o mais abundante na madeira [31,69]. Algumas espécies de árvores contêm ainda politerpenos e seus derivados designados como poliprenóis, como por exemplo o esqualeno e álcoois formados por 6 a 9 unidades de isopreno, como os betulaprenóis [31] (FIGURA 1.13) que podem encontrar-se esterificados com vários ácidos gordos saturados na madeira de *B. pendula* [68,69].

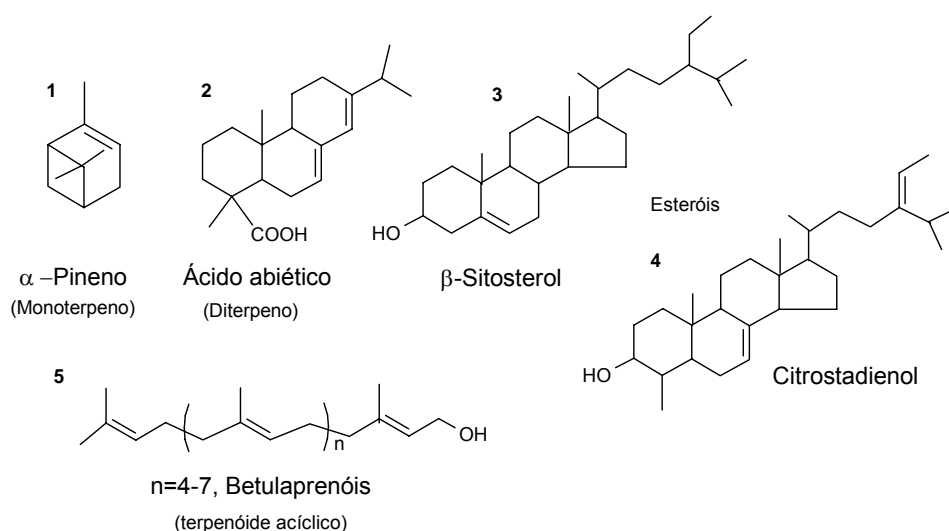
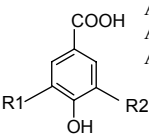
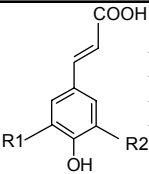
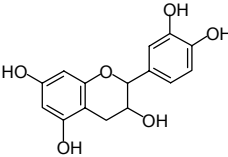
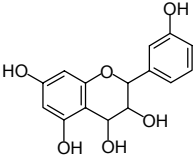
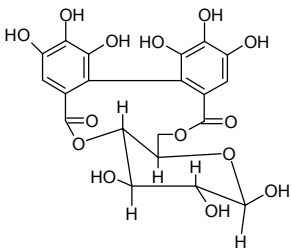
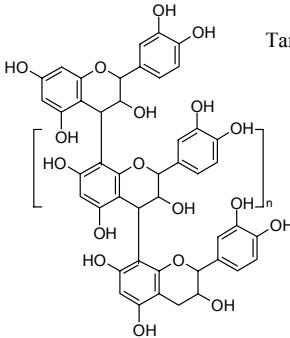
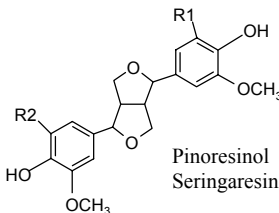
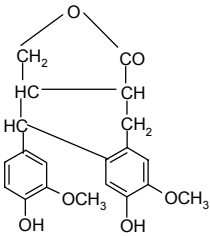
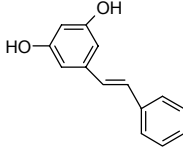


FIGURA 1.13 - Estruturas de alguns terpenos e terpenóides

Compostos fenólicos

Tal como foi anteriormente referido, estes compostos surgem em maior abundância na madeira do cerne sendo responsáveis pela protecção anti-fúngica da madeira, bem como pela sua coloração natural [31]. Este grupo pode ser dividido em classes diferentes de compostos: ácidos fenólicos, flavonóides, taninos, lenhanos e estilbenos [31,69,71,74-76]. Na TABELA 1.5 estão representados alguns exemplos de cada classe de compostos.

TABELA 1.5 - Grupos e estruturas de compostos fenólicos [31,71,74-76]

| Grupo de compostos | Estrutura |
|--------------------|--|
| Ácidos fenólicos | <div>  <div> <p>Ácido Vanílico R1=OCH₃, R2=H</p> <p>Ácido Siringico R1=R2= OCH₃</p> <p>Ácido Gálico R1=R2=OH</p> </div> </div> <div>  <div> <p>Ácido <i>p</i>-Cumárico R1= R2=H</p> <p>Ácido Cafeico R1=H, R2=OH</p> <p>Ácido Ferúlico R1=H, R2=OCH₃</p> <p>Ácido Sinápico R1=R2=OCH₃</p> </div> </div> |
| Flavonóides | <div>  <p>Catequina</p> </div> <div>  <p>Leucoantocianidina</p> </div> |
| Taninos | <div> <p>Tanino hidrolisável (Elagitanino)</p>  </div> <div> <p>Tanino condensado (n=0,1,2,...)</p>  </div> |
| Lenhanos | <div>  <p>Pinoresinol R1=R2=H</p> <p>Siringaresinol R1=R2= OCH₃</p> </div> <div>  <p>Conidendrina</p> </div> |
| Estilbenos |  <p>Pinosilvina</p> |

1.3.7 LOCALIZAÇÃO DE POLISSACARÍDEOS E LENHINA NA PAREDE CELULAR

Distribuição de polissacarídeos

A madeira apresenta não só heterogeneidade estrutural, mas também heterogeneidade topoquímica dos vários componentes da parede celular. A localização ultra-estrutural dos polissacarídeos na parede celular da madeira foi estudada essencialmente a partir do isolamento e análise da parede celular em diferentes fases de crescimento, apresentando algumas diferenças em madeira de resinosas e folhosas [34,45].

No caso de uma folhosa típica (*Betula verrucosa*), o conjunto lamela média e parede primária contém baixa quantidade de celulose e de glucuronoxilana (respectivamente, 41% e 25% dos polissacarídeos totais) e elevada percentagem de material péctico (ácidos pécticos, arabinanas e galactanas) [34,45].

Na sub-camada S1 e a região exterior da sub-camada S2, cerca de metade da fracção polissacarídica é celulose, sendo a outra metade composta quase na totalidade por glucuronoxilana (44% na S1 e 48% na região exterior da S2 no caso da espécie *B. verrucosa*), concluindo-se que a região exterior da subcamada S2 é a mais rica em hemiceluloses de toda a parede celular. A zona mais interior da sub-camada S2 da parede secundária e a parede terciária apresentam elevada percentagem de celulose, chegando a representar 60% dos polissacarídeos desta região em detrimento da glucuronoxilana (35%). É nesta região que se encontra a percentagem máxima de glucomananas [34,45].

As paredes celulares de elementos de vaso e fibras libriiformes no caso da espécie *B. verrucosa* apresentam semelhantes proporções relativas de celulose e glucuronoxilana, estando estes componentes distribuídos quase equitativamente entre aqueles dois elementos morfológicos. No entanto, as células de parênquima apresentam uma percentagem muito superior de hemicelulose (cerca de 7 vezes) relativamente à celulose, o que demonstra existirem diferenças de composição entre estas células e os elementos de vaso e fibras da madeira [34].

Distribuição da lenhina

A concentração e as características químicas da lenhina diferem entre regiões morfológicas da madeira, assunto que foi recentemente revisto [77]. A microscopia de ultravioleta e técnicas relacionadas [29,78-79,80], auto-radiografia após marcação isotópica [81], assim como métodos envolvendo a separação da madeira em fracções contendo parede secundária e fracção rica em componentes da lamela média [82] contribuíram para a detecção e confirmação das diferenças de abundância relativa e de estrutura entre as lenhinas de várias regiões da parede celular.

A lamela média e os cantos celulares entre as fibras e os vasos possuem a maior concentração de lenhina [29,83], respectivamente cerca de 3 e 4 vezes a concentração na parede secundária [29]. Apesar da elevada concentração de lenhina na lamela média e na parede primária, estas regiões representam, no seu conjunto, apenas cerca de 20 a 30% da lenhina total [17,29]. Por outro lado, a parede secundária de todos os elementos morfológicos, apesar da baixa concentração de lenhina nesta zona, contém cerca de 70 a 80% da lenhina total [17] pelo facto de ser a camada mais espessa. A concentração de lenhina é cerca de 2 vezes mais elevada na parede secundária dos vasos do que na das fibras; no entanto, a percentagem em volume, da lenhina na parede secundária das fibras é superior (mais de 10 vezes) à dos vasos.

Distribuição das unidades fenilpropano H, G e S

As unidades *p*-hidroxifenilpropano, guaiacilpropano e seringilpropano depositam-se de forma diferenciada durante a formação da parede celular [81,84-86]. No caso de madeira de folhosas a unidade H é incorporada na fase inicial da lenhificação. A deposição de lenhina G ocorre ininterruptamente desde o início até ao fim da lenhificação da parede, enquanto que a lenhina S é depositada numa etapa posterior da diferenciação da parede celular [86]. A parede dos vasos completa o processo de lenhificação antes da parede das fibras. Assim, a lenhina da parede dos vasos contém maior quantidade de unidades H e G do que a parede das fibras [87] e as unidades S da lenhina aparecem predominantemente na lenhina da parede secundária da fibra [87,88].

Os cantos celulares entre os diferentes elementos morfológicos contém entre 80 e

100% de unidades guaiacilpropano. A lenhina da lamela média composta entre fibras é altamente condensada e também rica em unidades guaiacilpropano. Por outro lado, dentro da fracção de estruturas não condensadas, este tecido apresenta maior número de unidades G do que S, sendo detectada ainda a presença de unidades H [83].

1.4 COZIMENTO KRAFT

Os processos químicos de produção de pasta incluem uma primeira etapa - cozimento - durante a qual se promovem as reacções de degradação da lenhina através da acção do licor de cozimento a temperaturas e pressões elevadas. A dissolução da lenhina no licor permite a separação das fibras, obtendo-se a pasta crua constituída por celulose, uma fracção das hemiceluloses originais e lenhina residual. O primeiro processo alcalino desenvolvido para a produção de pasta a partir da madeira é atribuído a Burgess e Watt (1851) conhecido como processo «à soda», o qual permanece essencialmente inalterado até hoje [89].

A introdução de sulfuretos na produção de pasta foi patenteada em 1870 por Eaton [89] mas o primeiro processo kraft foi implementado apenas em 1885 na Suécia [90]. Este processo utiliza, como reagentes activos, além de hidróxido de sódio, o sulfureto de sódio. É aplicável a quase todas as espécies de madeira obtendo-se maior rendimento e pastas de maior resistência físico-mecânica em relação a outros processos, pelo que é conhecido como «processo kraft» («kraft» significa «resistente» em alemão e sueco). Uma das desvantagens deste processo é, além da emissão de gases com mau odor, a cor escura das pastas cruas. No entanto, o desenvolvimento de técnicas de branqueamento de pastas na década de 40 envolvendo o cloro e dióxido de cloro permitiu obter pastas brancas de qualidade superior e consolidar a implementação do processo kraft. Actualmente é o processo químico de cozimento dominante em todo o mundo, sendo aplicável a uma ampla variedade de espécies de madeira com eficiente regeneração de químicos e energia [89-91,92].

1.4.1 BREVE DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE COZIMENTO KRAFT

O cozimento kraft de estilhas de madeira é realizado com uma solução, designada por licor branco, constituída essencialmente por hidróxido de sódio e sulfureto de sódio que são os reagentes activos na deslenhificação da madeira. A concentração dos iões hidróxido e hidrogenossulfureto são determinantes na cinética de remoção da lenhina, bem como nas reacções que envolvem os polissacarídeos da madeira [91]. O sulfureto acelera a deslenhificação e, conseqüentemente, o tempo necessário de exposição das estilhas de madeira ao meio alcalino é menor em relação ao processo «à soda», reduzindo a degradação dos polissacarídeos e assim, produzindo pastas de melhor qualidade [89]. A terminologia associada à composição do licor branco utilizada industrialmente é apresentada na TABELA 1.6.

TABELA 1.6 - Terminologia associada ao cozimento kraft [89]

| Termo | Definição |
|---|---|
| Alcalinidade total (g Na ₂ O/L) | [NaOH]+[Na ₂ S]+[Na ₂ CO ₃] |
| Alcalinidade activa (g Na ₂ O/L) | [NaOH]+[Na ₂ S] |
| Alcalinidade efectiva (g Na ₂ O/L) | [NaOH]+1/2[Na ₂ S] |
| Actividade (%) | Alcalinidade activa / Alcalinidade total *100 |
| Índice de sulfureto (%) | [Na ₂ S]/([NaOH]+ [Na ₂ S]) *100 |

Os toros de madeira sofrem descasque, destroçamento e crivagem, seleccionando-se as aparas com as dimensões adequadas à deslenhificação uniforme da fibra. No processo contínuo, as aparas de madeira são submetidas a uma pré-vaporização para facilitar a impregnação e são introduzidas no digestor com o licor branco onde são sujeitas a uma subida gradual de temperatura (podendo ser atingidos 175°C) e elevada pressão (7-12 bar) [90,91,93]. O cozimento é interrompido com a extracção do licor contendo o material dissolvido, designado por licor negro. As estilhas deslenhificadas seguem para as etapas de lavagem e crivagem, removendo-se os incozidos (porções de estilhas não cozidas) e outros fragmentos indesejáveis, obtendo-se a pasta crua. A pasta lavada segue depois para o branqueamento ou para a máquina de papel. O licor negro e a água de lavagem das pastas são tratados no circuito de recuperação: após concentração por evaporação do licor negro

diluído este é conduzido para a caldeira de recuperação onde se processa a combustão dos compostos orgânicos dissolvidos e recuperação de compostos inorgânicos e energia [89,90,93,94]. O rendimento da pasta é aproximadamente 50%, dependendo da madeira e condições utilizadas [91].

1.4.2 VARIÁVEIS DO PROCESSO

As variáveis do processo são diversas, tendo origem tanto nas propriedades básicas da madeira como no processo de cozimento propriamente dito, fazendo depender do conjunto o rendimento obtido no cozimento e as características da pasta kraft obtida [90,95,96].

Variáveis associadas à madeira

A madeira possui uma elevada variabilidade estrutural e química sendo responsável por diferenças significativas no desempenho durante a deslenhificação e nas propriedades das pastas obtidas [97]. A espécie ou a mistura de espécies é um dos factores mais importantes dado que condiciona tanto as características como as propriedades morfológicas, composição química e densidade da madeira [8,39,22,98-101]. De um modo geral, a deslenhificação de madeira de folhosas é mais rápida do que a de resinosas [96] o que está relacionado com o tipo de lenhina e com a morfologia da madeira. A idade da árvore, condições de crescimento [39,96,98,102] e o tempo de armazenamento, afectam também as características da madeira, bem como o produto final [96].

A dimensão das aparas e a sua distribuição determinam o tempo necessário para a chegada dos reagentes aos locais de reacção no interior das aparas e a uniformidade do cozimento, afectando o rendimento e o teor de incozidos, a extensão de degradação de polissacarídeos e a resistência da pasta. O tamanho óptimo das aparas depende da temperatura e da concentração do licor de cozimento mas também da espécie da madeira [96].

Variáveis associadas às condições de cozimento

As variáveis relacionadas com as condições de cozimento, como o tempo e temperatura do cozimento e o seu perfil e a composição do licor de cozimento, têm sido alvo de estudos no sentido de as relacionar com o rendimento e degradação dos polissacarídeos e, consequentemente, com as características das pastas obtidas [93,103-109].

No processo de cozimento kraft podem ser utilizadas diferentes combinações de tempo e temperatura, duas variáveis interdependentes que podem ser relacionadas através de um parâmetro cinético, factor H, de forma a facilitar a selecção das condições de cozimento para obtenção de determinada percentagem de deslenhificação. Assim, cozimentos com o mesmo factor H originam pastas com idêntico teor de lenhina, mas não necessariamente pastas com as mesmas características [110]. A temperatura máxima varia entre 155°C e 175°C e o tempo à temperatura máxima (também referido como tempo de patamar) varia entre 1 h e 3 h. Geralmente são necessários cerca de 90 minutos para atingir a temperatura máxima [91].

O intervalo do valor típico da razão entre o volume de licor de cozimento e a massa de madeira seca (hidromódulo) é 3,5-5:1 em litro/quilograma ou m³/ton [90,91,93]. A razão líquido:madeira pode ser manipulada dentro do intervalo típico de forma a alterar a alcalinidade activa ou a concentração de reagentes, traduzindo-se no índice kappa das pastas obtidas. A quantidade de licor deve ser suficiente para permitir a completa impregnação das aparas e a circulação livre para garantir uma uniformização do cozimento e ainda assegurar suficiente concentração de reagentes durante todo o cozimento [110].

A deslenhificação e qualidade da pasta dependem igualmente da carga alcalina (razão entre a alcalinidade efectiva ou activa e a massa de madeira seca, % Na₂O) no digestor. O aumento da carga alcalina implica uma maior velocidade de reacção e consequentemente uma maior deslenhificação para o mesmo tempo de cozimento mas reduz a selectividade do cozimento, afectando a composição da pasta em polissacarídeos [93,103]. O valor mínimo de alcalinidade efectiva para madeira de folhosas é da ordem dos 13 a 14% (Na₂O) [96].

A introdução de sulfureto de sódio, que caracteriza o cozimento kraft, permitiu usar condições mais suaves no que se refere ao tempo e temperatura e à carga alcalina e,

consequentemente conseguir uma maior selectividade, obtendo-se pastas com propriedades de resistência superiores [96]. A influência benéfica na deslenhificação, em condições de alcalinidade efectiva constante, faz-se sentir em toda a gama de sulfidez com particular destaque até cerca de 20% para madeira de folhosas, sendo referido um limite superior de 35% para a sulfidez aplicada no cozimento kraft para estas espécies [95].

1.4.3 AS FASES DO COZIMENTO KRAFT

O processo de deslenhificação kraft pode ser dividido em três fases durante as quais ocorrem diferentes reacções químicas: fase inicial, fase principal e fase residual (FIGURA 1.14). A fase inicial da deslenhificação ocorre para temperatura tipicamente inferior a 140°C, sendo a velocidade de deslenhificação baixa e controlada por difusão. Nesta fase são dissolvidos hidratos de carbono e lenhina de baixo peso molecular. Cerca de 15 a 25% da lenhina total é removida e ocorre degradação dos polissacarídeos por reacção de *peeling* que conduz à formação de uma porosidade complementar na parede secundária das fibras que facilita a deslenhificação nas fases posteriores [21,90,91,93,111].

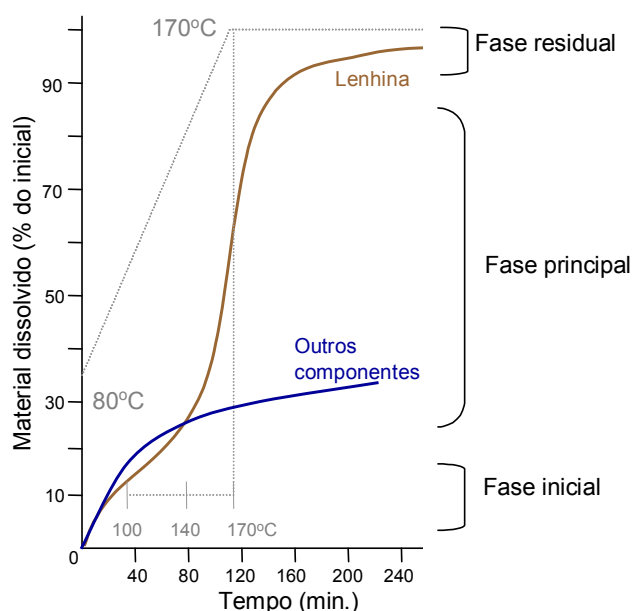


FIGURA 1.14 - Dissolução da lenhina da madeira de uma resinoso (abeto) durante o processo de cozimento kraft. Alcalinidade efectiva 42g/L Na₂O e Índice de sulfureto 30% (adaptado [111])

A fase principal da deslenhificação ocorre para temperaturas superiores a 140°C. A velocidade de deslenhificação nesta fase é elevada, aumentando consideravelmente com o

aumento da temperatura, e a selectividade da deslenhificação é máxima, ou seja, a degradação de polissacarídeos é relativamente pequena. Até ao final desta fase, cerca de 90% da lenhina é removida [21,89,91,93,112,123].

A fase final do cozimento a partir da qual não há remoção significativa de lenhina sem afectar a qualidade das fibras é designada como fase residual. Nesta fase ocorre geralmente solubilização de fracções de lenhina condensada e lenhina química ou fisicamente ligada a polissacarídeos. É caracterizada por velocidade de deslenhificação e selectividade baixas, ou seja, a velocidade de dissolução dos polissacarídeos torna-se significativa, podendo ultrapassar a da lenhina [21,91,93,103,112-114]. Assim, o cozimento deve ser interrompido nesta altura para manter um nível adequado de qualidade da pasta e de rendimento.

Na TABELA 1.7 resumem-se as reacções da lenhina e dos polissacarídeos que ocorrem durante o cozimento kraft nas diferentes fases de deslenhificação.

TABELA 1.7 - Reacções principais da lenhina e polissacarídeos durante o cozimento kraft [111,138]

| Fase do cozimento | Reacções dos polissacarídeos | Reacções da lenhina |
|-------------------|--|--|
| Inicial | Remoção sequencial de unidades de açúcar do extremo redutor da cadeia de polissacarídeo (<i>peeling</i>); Estabilização do polissacarídeo (reacções de bloqueio - <i>stopping</i>) Clivagem de grupos acetilo | Clivagem de ligações α -O-4 unidades fenólicas; Clivagem de ligações β -O-4 em unidades fenólicas; Condensação; |
| Principal | Hidrólise alcalina de ligações glicosídicas, seguida de remoção sequencial de unidades de açúcar do extremo redutor da cadeia de polissacarídeo (<i>peeling</i> secundário); Estabilização do polissacarídeo (reacções de bloqueio); | Clivagem de ligações β -O-4 em unidades não fenólicas; Clivagem de ligações α -O-4 em unidades fenólicas; Clivagem de ligações β -O-4 em unidades fenólicas; Condensação; Clivagem de ligações carbono-carbono; |
| Residual | Clivagem de ligações carbono-carbono; | Clivagem de ligações carbono-carbono; Condensação; |

1.4.3.1 REACÇÕES DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DA MADEIRA

O objectivo geral no processo de produção de pastas celulósicas é a remoção da lenhina da madeira e separação das fibras afectando o mínimo possível os polissacarídeos da parede celular. Além das reacções que levam à remoção da lenhina da lamela média, onde este agente aglutinante existe em maior concentração, ocorrem também reacções da lenhina na parede secundária, o que afecta inevitavelmente os polissacarídeos aumentando a quantidade de material removido antes de ocorrer separação das fibras [89]. Assim, a deslenhificação e a degradação da celulose e hemiceluloses são dois processos co-existent que condicionam o rendimento do processo e a qualidade da pasta final. Estes dois processos evoluem de modo diferente ao longo do cozimento kraft.

1.4.3.1.1 REACÇÕES DOS POLISSACARÍDEOS

As hemiceluloses e celulose têm um papel importante no desenvolvimento das propriedades papeleiras das fibras e no rendimento em pasta do cozimento [105,107,115-120]. A degradação dos polissacarídeos nas condições do cozimento kraft depende da sua acessibilidade, estrutura molecular e supramolecular e também das condições do meio de reacção, como o pH, temperatura e concentração das espécies reactivas. Em cozimentos kraft de pinho e bétula a perda total de polissacarídeos atinge 20% a 30% da massa da madeira inicial, o que é equivalente à massa de lenhina removida [111,121].

As reacções principais dos polissacarídeos durante cozimento kraft da madeira são a hidrólise de grupos acetilo das xilanas de folhosas e galactoglucomanas de resinosas, a clivagem das ligações glicosídicas dos resíduos terminais (reacções de *peeling*) e não terminais (clivagem aleatória) e ainda as reacções de estabilização (reacções de bloqueio – *stopping*) [95,111,121]. Além destas, ocorre também a solvatação dos grupos hidroxilo e carboxilo dos polissacarídeos durante o contacto inicial com o licor de cozimento, o que conduz ao entumescimento da parede celular, facilitando a penetração e difusão dos componentes do licor. Este entumescimento proporciona também a solubilização de fracções de polissacarídeos de menor peso molecular, quer no início do cozimento kraft, quer em fases subsequentes [95], sofrendo posteriormente degradação alcalina no seio do licor de cozimento e originando diversos hidroxiaácidos.

A hidrólise dos grupos acetilo é uma das reacções mais rápidas durante o cozimento kraft. Uma fracção significativa destes grupos é rapidamente hidrolisada em meio alcalino [37] levando ao consumo de uma parte dos reagentes durante o cozimento kraft [91,95,122,110]. Outros factores responsáveis pelo decréscimo da carga alcalina verificado no início do cozimento são as reacções com polissacarídeos mais acessíveis como galactoglucomananas e a presença de hidroxiácidos provenientes da degradação dos hidratos de carbono [121] removidos por *peeling* e ainda hidrólise ou saponificação de extractáveis [110].

A clivagem das ligações glicosídicas terminais (reacções de *peeling*) conduz ao encurtamento da cadeia principal por eliminação sucessiva do monómero terminal redutor [91,95,111,123,124] segundo o esquema simplificado apresentado na FIGURA 1.15.

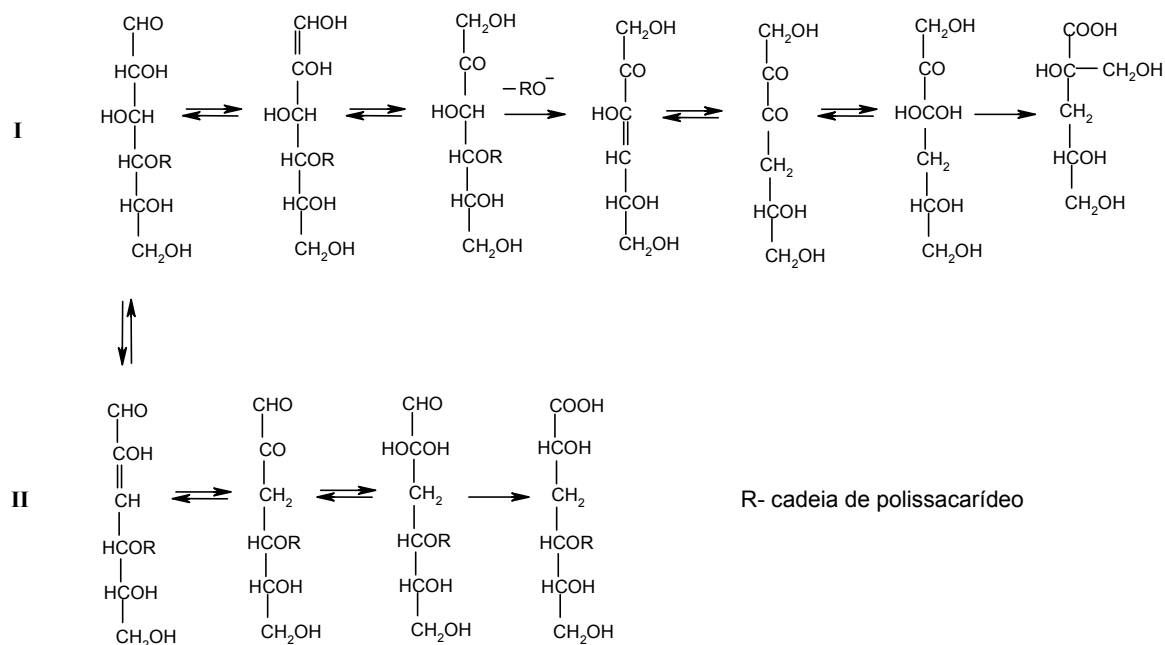


FIGURA 1.15 - Principais reacções envolvidas na remoção sequencial de unidades de açúcar do extremo redutor da cadeia de polissacarídeo (*peeling* - I) e na estabilização do polissacarídeo (*stopping* - II) [91,95,111,123,124]

A reacção tem início com a enolização do grupo carbonilo da unidade terminal, seguida de isomerização e clivagem da ligação glicosídica em meio alcalino (FIGURA 1.15, I). Esta reacção é a causa principal da perda de rendimento a temperatura inferior a 150°C e do consequente consumo de reagentes alcalinos [95,111]. A reacção prossegue até ocorrer

a reacção de bloqueio (*stopping*) que gera uma configuração estável do terminal redutor impedindo remoções posteriores e eventualmente a perda do polissacarídeo completo (FIGURA 1.15, II).

À medida que a temperatura do cozimento aumenta e, particularmente quando a temperatura máxima é atingida, ocorre hidrólise alcalina de ligações glicosídicas da celulose e hemiceluloses, de forma aleatória, resultando numa redução do grau de polimerização dos referidos polissacarídeos. A reacção tem início com a ionização do grupo hidroxilo em C-2, seguindo-se a quebra da ligação glicosídica por eliminação do grupo alcóxilo [123], segundo o esquema apresentado na FIGURA 1.16. Se os fragmentos resultantes forem solúveis no licor, a hidrólise alcalina contribui também para a perda de rendimento. Esta reacção gera novos resíduos terminais redutores que podem então ser removidos de forma sequencial (*peeling* secundário) [91,111]. Também as unidades de ácido 4-*O*-metilglucurónico substituintes da cadeia de xilanas são removidas por hidrólise alcalina, mas cerca de 25% [125] a 40% [95] destes grupos permanecem na xilana da pasta principalmente devido ao decréscimo da alcalinidade do licor no fim do cozimento [95].

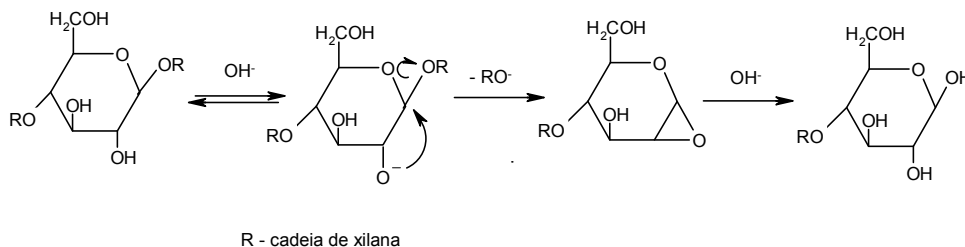


FIGURA 1.16 - Mecanismo de hidrólise alcalina da ligação glicosídica [123]

A perda de polissacarídeos começa imediatamente após o início do cozimento, durante o período de aquecimento (fase inicial) [91,110,126]. No caso das xilanas, a remoção inicial é relativamente lenta aumentando com o aumento de temperatura [110,121]. Diversos estudos com madeira de resinosa [110,119,121,125,127] e madeira de folhosa [121], mostram que esta perda inicial é mais acentuada no caso de glucomananas de resinosas do que no caso de xilanas de folhosas. É sugerido por alguns autores [110,119,126] que a perda inicial (até 100°C) é causada pela dissolução directa de uma fracção solúvel no licor de cozimento e que só a degradação subsequente ocorre então por reacções de *peeling*. Durante o cozimento kraft é perdida praticamente a totalidade de

glucomananas, tanto no caso de madeira de resinosa como de folhosa, enquanto que, dependendo das espécies, cerca de metade da percentagem de xilanas originalmente presentes na madeira de folhosa é preservada [91,121]. A estabilidade relativa das xilanas é atribuída, em parte, à presença de resíduos de ácido 4-*O*-metil- α -D-glucurónico, apesar da relativa facilidade de hidrólise das ligações $\alpha(1\rightarrow2)$ entre o ácido urónico terminal e a unidade de xilose para temperaturas superiores a 100°C [91]. A ligação destas unidades na posição 2 do resíduo de xilose terminal impede que ocorra isomerização em C-2 necessária à reacção de *peeling* [91,111,121]. A presença da sequência terminal da cadeia de xilana, $[\beta\text{-D-Xylp}]\text{-(1}\rightarrow\text{3)-}[\alpha\text{-L-Rhap}]\text{-(1}\rightarrow\text{2)-}[\alpha\text{-D-GalpA}]\text{-(1}\rightarrow\text{4)-}[\beta\text{-D-Xylp}]$, exerce também um efeito protector contra a perda sequencial das unidades terminais uma vez que a unidade de ácido galacturónico torna a cadeia estável após a eliminação do primeiro resíduo de xilose durante a degradação por *peeling* [47]. Este é um dos factores que contribuem para o maior rendimento de cozimentos kraft de madeira de folhosas do que de madeira de resinosas [111].

As unidades de ácido 4-*O*-metil- α -D-glucurónico distribuídos ao longo da cadeia, embora mais resistentes que os terminais, são também facilmente clivados a temperaturas elevadas [111,119] sendo a percentagem remanescente nas xilanas influenciada pela alcalinidade efectiva do licor [125]. Uma fracção destas unidades podem ser convertidas em grupos ácido hexenurónico [125,128] - FIGURA 1.17 - numa reacção que envolve a eliminação de metanol. A presença destes compostos contribuem para o consumo de reagentes de branqueamento [129,130] pois contém uma ligação dupla que o torna reactivo aos reagentes electrofilicos de branqueamento. Recentemente, verificou-se que, ao contrário da tendência verificada com cozimentos de madeira de resinosas, no caso da madeira de *E. globulus* a quantidade de ácido hexenurónico aumenta ao longo do tempo de cozimento o que, segundo os autores, pode estar relacionado com as condições mais suaves de cozimento usadas [108,131].

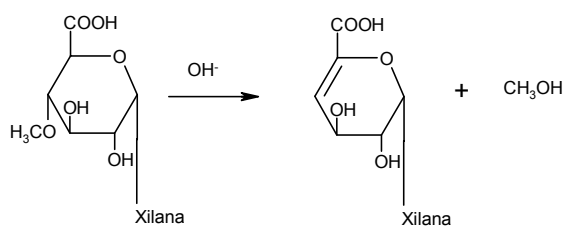


FIGURA 1.17 - Formação de ácido hexenurónico em meio alcalino a partir de ácido 4-*O*-metilglucurónico [91]

É sugerido na literatura que uma parte da xilana dissolvida é reabsorvida à superfície das fibras na fase final do cozimento [91,125-134] em consequência da diminuição de alcalinidade do licor de cozimento e clivagem parcial dos grupos laterais das hemiceluloses o que diminui o seu grau de ramificação [91,95,111]. Esta sugestão está de acordo com a diminuição da concentração e grau de polimerização das xilanas no licor de cozimento [111,121], apesar de estas observações poderem ser também consequência da intensificação de reacções de degradação no seio do licor devido ao aumento de temperatura [111,121]. Embora benéfica para o rendimento, esta re-deposição pode, no entanto, constituir uma barreira impeditiva da difusão da lenhina residual das fibras [135].

A reacção de remoção sequencial do monómero terminal é a principal causa da perda de celulose a temperaturas inferiores a 150°C [111]. A molécula perde entre 50-70 unidades de glucose por reacções de *peeling* [91,111,123]. No entanto, a celulose é menos afectada do que as hemiceluloses devido ao seu elevado grau de polimerização e natureza cristalina [89,106]. Apenas uma parte desta, menos ordenada (celulose amorfa), é removida durante o cozimento kraft [136], chegando a aproximadamente 4-5% da massa de madeira inicial [110,111]. A hidrólise das ligações glicosídicas de forma aleatória é a principal responsável pela diminuição do grau de polimerização da celulose [110] que, na pasta, é cerca de dez vezes inferior ao da madeira [120].

1.4.3.1.2 REACÇÕES DA LENHINA

Em meio alcalino os grupos OH fenólicos da unidade fenilpropano ionizam-se, favorecendo a eliminação, na forma de anião, do substituinte na posição α ou, em estruturas com ligação dupla conjugadas com o anel, o substituinte na posição γ , levando à formação de um intermediário quinónico (FIGURA 1.18); são então criados centros de baixa densidade electrónica que são locais de ataque por nucleófilos [137,138], particularmente pelos iões hidróxido e hidrogenossulfureto.

As ligações do tipo éter alquilarílico entre unidades fenilpropano podem ser clivadas em meio alcalino bem como as ligações carbono-carbono do tipo arilalquilo e alquilarquilo. As ligações do tipo éter di-arílico e outras do tipo carbono-carbono são estáveis nas mesmas condições. A principal contribuição para a fragmentação da lenhina é a quebra de ligações do tipo α -O-4 e β -O-4 [91,123,112,137-139].

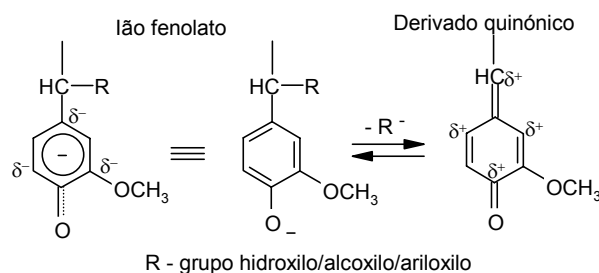


FIGURA 1.18 - Formação do derivado quinónico em meio alcalino evidenciando os centros de baixa densidade electrónica (δ^+) [137,138]

A degradação da lenhina é acompanhada pela libertação de grupos fenólicos e redução da massa molecular, factores que aumentam a solubilidade dos fragmentos de lenhina no licor. É bem conhecido o aumento do conteúdo de grupos fenólicos livres na lenhina da pasta [89,91,140,141] e dissolvida [140,142], mantendo-se superior na lenhina dissolvida em relação à lenhina residual em todas as etapas do cozimento [140,143].

As causas da reduzida deslenhificação verificada após fase residual estão relacionadas com as alterações sofridas pela lenhina ao longo do processo. Entre as alterações responsáveis por essa resistência estão a formação de estruturas de cadeia lateral contendo grupos CH_2 e CH_3 [144], baixo conteúdo de ligações éter alquilarílico [143] e aumento do teor relativo de estruturas condensadas [138,143,145,146]. Os produtos de degradação da lenhina podem condensar entre si ou com lenhina residual das fibras, formando estruturas que são muito resistentes ao ataque alcalino mesmo a temperaturas elevadas [89]. As reacções de condensação são parcialmente responsáveis pelo aumento gradual do peso molecular das lenhinas residuais com o grau de deslenhificação, observado na fase residual [145]. Outro factor que parece contribuir para a resistência da lenhina na etapa final do cozimento é a formação de ligações estáveis do tipo éter [124,147,148] e/ou carbono-carbono [59] entre a lenhina e a celulose e/ou as hemiceluloses [59,61,113,141,149-151].

Em seguida apresentam-se as reacções de degradação da lenhina durante o cozimento kraft. Uma vez que os mecanismos de degradação de estruturas com unidades fenólicas e não fenólicas são diferentes, é usual distinguir as reacções em que cada uma participa.

Clivagem de ligações β -O-4 e α -O-4 em estruturas com grupo fenólico livre

O ião fenoxilo I (FIGURA 1.19) é convertido na estrutura quinónica II por eliminação de um ião hidroxilo, alcoxilo ou fenoxilo da posição α . O curso subsequente da reacção depende da presença de nucleófilos que, no caso do cozimento kraft, são os iões OH^- e HS^- [137,138].

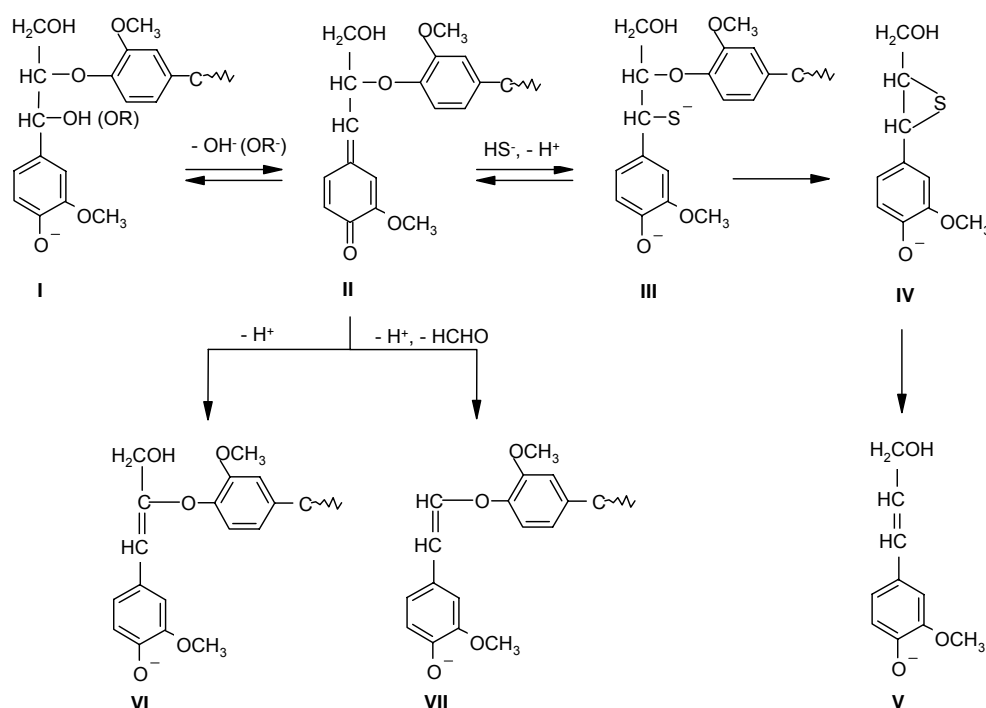


FIGURA 1.19 - Reacções de estruturas β -O-4 fenólicas por ataque do ião HS^- (II-V) e em meio alcalino na ausência do ião HS^- (II,VI,VII) [91,137,138]

Se o ião HS^- estiver presente, reage rapidamente com o intermediário II formando-se um epissulfureto (IV) com eliminação simultânea do grupo eterificado no carbono β . Esta estrutura é depois decomposta libertando enxofre elementar com formação de uma insaturação na cadeia lateral, formando uma estrutura do tipo álcool coniferílico (V) [138]. A reacção de ataque nucleófilo tem início na fase inicial do cozimento devido à elevada reactividade das espécies envolvidas, mas é na fase principal que a degradação se completa e a reacção global se intensifica [89,152]. Confirmando esta evolução, as lenhinas residuais e lenhinas dissolvidas no licor nas fases principal e final possuem menor teor enxofre em

relação às mesmas lenhinas da fase inicial [142].

Se o ião HS^- não estiver presente (cozimento à soda) ou a razão entre as concentrações de OH^- e HS^- aumentar [153], as reacções dominantes são a eliminação de formaldeído e/ou eliminação de H^+ , sem clivagem em extensão significativa da ligação éter no carbono β e não contribuindo assim para a diminuição do grau de polimerização da lenhina (estruturas tipo éter vinílico, VI e VII, FIGURA 1.19) [110,112,138,142]. Em consequência das reacções em meio alcalino, a lenhina residual do cozimento «à soda» contém menos grupos OH fenólicos [140] e grupos OH alifáticos do que a lenhina do cozimento kraft para o mesmo grau de deslenhificação [143,145]. As estruturas do tipo éter vinílico formadas durante o cozimento (VI e VII) podem também sofrer fragmentação posterior quando a temperatura máxima é atingida [154].

As estruturas tipo fenilcumarano fenólicas sofrem clivagem da ligação α -O-4 (FIGURA 1.20) mas, neste caso, não se obtêm dois fragmentos de lenhina, ao contrário do que ocorre com estruturas unidas somente através da ligação α -O-4. Estas ligações são estáveis em estruturas com OH fenólico eterificado [137,138]. Esta reacção é independente da acção do ião hidrogenossulfureto e ocorre na fase inicial do cozimento kraft [138].

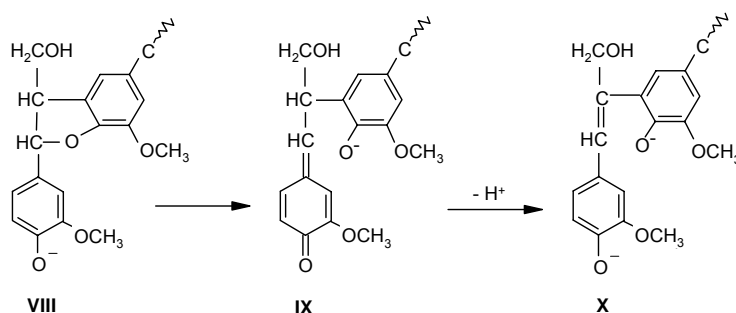


FIGURA 1.20 - Clivagem de ligações α -O-4 em estruturas do tipo fenilcumarana com OH fenólico livre [91]

O efeito do hidrogenossulfureto no aumento da velocidade de deslenhificação está relacionado com as reacções deste ião com a lenhina ou com os produtos da sua degradação [111]. É o comportamento do intermediário quinónico na presença de ião hidróxido e hidrogenossulfureto que explica o efeito benéfico deste último na velocidade e extensão da reacção. Os iões hidrogenossulfureto retardam as reacções de condensação envolvendo o carbono α e proporcionam a clivagem sulfidolítica de ligações β -O-4 [138].

Reacções de estruturas com ligações β -O-4 em unidades eterificadas

Neste tipo de estruturas não ocorre ionização e, por isso, a clivagem das ligações éter requer condições drásticas de temperatura e alcalinidade, pelo que ocorre predominantemente na fase principal do cozimento [138].

As ligações β -O-4 (FIGURA 1.21) são clivadas através da formação de um epóxido entre os carbonos α e β (XII) originando depois um diol vicinal, (XIII) [138]. A clivagem destas ligações em unidades não fenólicas, tal como a clivagem de ligações éter α -O-4 e β -O-4 em unidades fenólicas, gera novos grupos fenólicos que podem desencadear nova fragmentação da estrutura e proporcionam solubilização do fragmento de lenhina [138]. Apesar disto, na lenhina dissolvida em cozimentos kraft prolongados ainda são detectadas estruturas com ligações β -O-4, sugerindo que há algum tipo de estruturas com esta ligação que são resistentes às condições do cozimento [143,155].

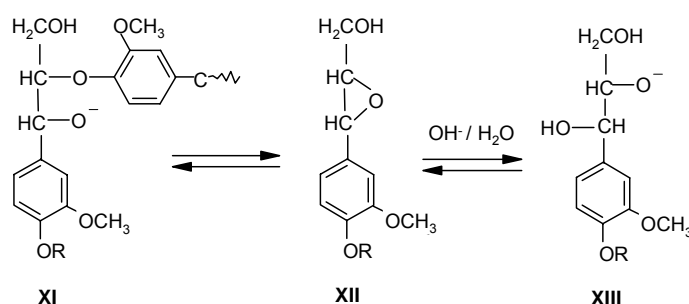


FIGURA 1.21 - Clivagem de ligações β -O-4 em estruturas fenólicas eterificadas [91,137,138]

Reacção de desmetilação

As unidades fenilpropano são parcialmente desmetiladas pela acção de iões HS^- devido ao seu carácter fortemente nucleófilo. Formam-se metilmercaptanos que podem ser convertidos em dimetilsulfureto por reacção com outro grupo metoxilo (FIGURA 1.22) [138]. A desmetilação sucessiva ao longo do cozimento é confirmada pela comparação da percentagem de metoxilos na lenhina da madeira e pastas kraft [142,143,145], bem como pelo odor característico dos mercaptanos.

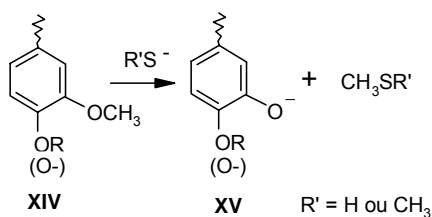


FIGURA 1.22 - Eliminação de grupos metoxilo [91,137,138]

Clivagem de ligações carbono-carbono

A clivagem de ligações carbono-carbono pode ocorrer na cadeia lateral, entre cadeias laterais e entre a cadeia lateral e o anel aromático, formando-se estruturas com grupo carbonilo. Uma pequena fracção de lenhina pode ser degradada por clivagem de ligações C-C da cadeia lateral do derivado quinónico, levando à eliminação total ou parcial das cadeias laterais (FIGURA 1.23) [138].

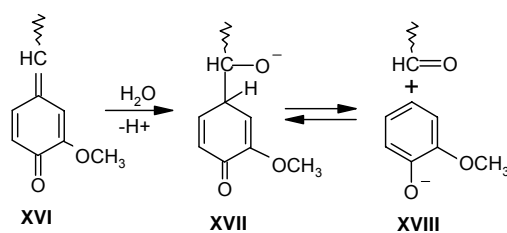


FIGURA 1.23 - Clivagem de ligações carbono-carbono [137,138]

Reacções de condensação

Uma estrutura condensada é formada por duas ou mais unidades de fenilpropano unidas por ligações C-C ou ligação éter entre anéis aromáticos (por exemplo, ligação 5-5' e 4-O-5), ligações C-C entre cadeias laterais (ligações β - β) ou ainda entre o anel aromático de uma unidade e a cadeia lateral de outra (β -5 e β -1). Estas estruturas existem na lenhina da madeira, mas as reacções de condensação que ocorrem durante o cozimento conduzem a ligações adicionais. Na FIGURA 1.24 apresentam-se algumas das reacções de condensação possíveis.

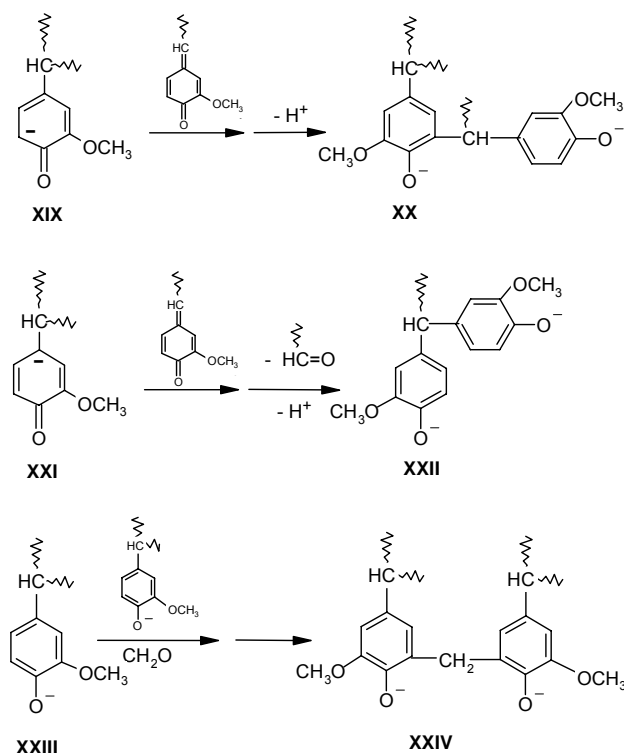


FIGURA 1.24 - Reacções de condensação da lenhina em meio alcalino [54,91,137,138]

As reacções de condensação dão origem a produtos insolúveis de maior peso molecular e muito resistentes a posterior degradação [156]. Ao longo do cozimento são detectadas quantidades crescentes de estruturas condensadas [143,146,155] chegando a cerca de 66% da lenhina residual no fim do cozimento [157]. Tal como foi referido anteriormente, para o teor de estruturas condensadas na lenhina residual contribuem não só as reacções de condensação, mas também o enriquecimento das mesmas estruturas que existem na madeira e que resistem ao processo de deslenhificação [54,156]. Os carbaniões provenientes de estruturas enólicas e fenólicas são nucleófilos presentes no licor negro que competem com os nucleófilos OH^- e SH^- nas reacções de adição (reversíveis) aos intermediários quinónicos; o resultado final depende da nucleofilicidade das espécies e da irreversibilidade das reacções subsequentes [138]. Nas lenhinas de folhosas, devido à maior abundância de unidades do tipo seringilpropano, a ocorrência destas reacções é menos frequente pela presença do grupo metoxilo na posição C_5 .

1.4.3.2 TOPOQUÍMICA DA DESLENHIFICAÇÃO

A sequência da deslenhificação kraft nas diferentes partes da parede celular não está completamente esclarecida, mas é assumido que o licor de cozimento penetra no lúmen das fibras, difunde-se através da parede penetrando nas pontuações e atinge, por fim, a lamela média [22,91]. A topoquímica da deslenhificação, que se refere à dissolução relativa de lenhina nas várias regiões morfológicas, foi revista por Goring [158]. Este assunto tem grande importância para a compreensão tanto do processo de cozimento como de alguns aspectos relacionados com o branqueamento e propriedades das fibras [124,159].

No processo de deslenhificação kraft da madeira de abeto, a lenhina da parede secundária das fibras é dissolvida mais rapidamente do que a lenhina da lamela média. O mesmo efeito foi observado em cozimentos ao sulfito (em meio alcalino) da mesma madeira [160]. Este efeito topoquímico, embora não seja observado em algumas espécies, parece estar relacionado com dois factores que actuam de forma independente [158]: 1) diferenças químicas entre as lenhinas das duas zonas morfológicas, lamela média e parede secundária e 2) aumento do tamanho dos poros da parede celular provocado pela rápida dissolução de parte das hemiceluloses nas primeiras etapas do cozimento.

1) Diferenças químicas entre as lenhinas. A maior velocidade de deslenhificação de folhosas em relação a resinosas, mais notória na fase principal, está associada não só ao menor teor de lenhina da madeira de folhosas, mas também ao envolvimento de unidades S na constituição da lenhina. As ligações β -O-4 envolvendo unidades S são clivadas mais rapidamente do que aquelas envolvendo unidades G, como demonstram estudos em compostos modelo e com lenhina isolada, provando que há diferenças de reactividade entre estes dois tipos de unidades [157,161,162]. Além do que foi referido, existe uma maior frequência de unidades S envolvidas em ligações do tipo β -O-4 [51] e um menor teor de estruturas condensadas em que estas unidades estão envolvidas o que contribui, consequentemente, para uma maior dissolução tanto da lenhina, com menor probabilidade de posteriores reacções de condensação [162,163]. Assim, a razão S:G parece condicionar de forma acentuada a deslenhificação explicando, não só diferenças entre espécies face ao processo de deslenhificação, mas também as diferenças de reactividade da lenhina das várias regiões da parede das fibras e vasos.

2) Porosidade da parede celular. No decurso do processo de deslenhificação

formam-se, na parede celular, poros capilares (submicroscópicos, 2 a 60 nm de diâmetro) a uma velocidade dependente do processo de cozimento [159]. O aumento do tamanho dos poros da parede celular é devido à dissolução progressiva de hemiceluloses no início do cozimento, facilitando a difusão dos reagentes para o interior da parede das fibras o que leva à dissolução mais rápida da lenhina da parede secundária em relação à lenhina da lamela média [158]. Assim, o efeito topoquímico pode ser mais significativo em cozimentos cujas condições proporcionem a remoção de hemiceluloses numa fase precoce do cozimento.

É necessário salientar que o efeito topoquímico apresentado baseia-se em estudos referentes a madeira de resinosa. No entanto, as folhosas possuem ainda vasos pontuados em abundância, bem como diferenças de composição e razão S:G significativas (secção 1.3.7) e que, por estes motivos, podem não manifestar o mesmo efeito topoquímico. De facto, alguns trabalhos recentes com madeiras de folhosa [162,164,165] demonstraram que as paredes dos vasos e a lamela média das fibras libriformes são atacadas numa fase precoce do cozimento kraft e que a remoção intensiva de lenhina da subcamada S2 da parede secundária só ocorre posteriormente.

1.5 BRANQUEAMENTO

1.5.1 OBJECTIVO DO PROCESSO DE BRANQUEAMENTO

No fim de um cozimento kraft, a velocidade de deslenhificação diminui apesar de continuar a ocorrer degradação de polissacarídeos não sendo, por isso, viável prolongar do cozimento. Por isso, as pastas cruas contêm lenhina residual e também estruturas cromóforas (estruturas contendo ligações duplas conjugadas) e ainda extractáveis residuais. A absorção de luz visível pela pasta crua é devida essencialmente à presença destes compostos pelo que esta apresenta uma cor escura, que é intensificada com o tempo [166,167].

O objectivo principal do processo de branqueamento é melhorar as propriedades ópticas das pastas [166,167]. Os químicos utilizados no processo de branqueamento actuam sobre as estruturas cromóforas e lenhina residual quer simplesmente por reacções

que levam à perda de cor por modificação das estruturas cromóforas quer por remoção da lenhina residual diminuindo assim absorção de luz pelas pastas [167,168,169] para atingir um determinado grau de brancura. De um modo geral, o branqueamento de pastas químicas envolve degradação e dissolução da lenhina, bem como a remoção de cromóforos enquanto que o branqueamento de pastas mecânicas actua essencialmente por descoloração da lenhina [168].

1.5.2 GRAU DE BRANCURA E BRANQUEABILIDADE

O grau de brancura exigido depende da finalidade da pasta, sendo de 90% para uma pasta a ser comercializada e 60-70% no caso de uma pasta semi-branqueada [170]. Define-se grau de brancura como a reflectância da amostra quando comparada com a reflectância de uma superfície padrão (MgO) utilizando luz com comprimento de onda de 457 nm. Além do grau de brancura e a quantificação do teor em lenhina através da determinação do índice kappa, outras características das pastas branqueadas são também importantes conforme a finalidade da mesma: a limpeza desta, ou seja, a ausência de partículas que possam causar defeitos na superfície de impressão do papel produzido a partir da pasta ou que possam de alguma forma afectar a qualidade visual do produto final; outra característica importante é a resistência da folha, para a qual contribuem todos os factores do processo de cozimento abordados anteriormente e também a extensão da degradação da celulose durante o branqueamento. Esta degradação tem como consequência a diminuição do grau de polimerização da celulose. A extensão de degradação é quantificável pela viscosidade que frequentemente é usada como parâmetro de controlo do branqueamento [166].

Uma vez que, genericamente, a reacção de deslenhificação é mais rápida do que as reacções de degradação dos polissacarídeos, o processo de branqueamento é selectivo para a lenhina, desde que esteja presente uma quantidade mínima desta que assegure o consumo do agente de branqueamento e assim os polissacarídeos sejam protegidos. No entanto, após este efeito protector inicial, pode ocorrer degradação dos polissacarídeos, influenciando a resistência físico-mecânica das pastas [171].

A branqueabilidade de uma pasta é a aptidão da pasta para atingir um valor estabelecido de brancura sendo traduzida pela quantidade de reagente consumido. A

branqueabilidade pode ser apresentada como equivalentes de oxidação (quantidade de substância oxidante que recebe uma mole de electrões, OXE) por quantidade de pasta e por unidade de índice kappa reduzido, permitindo assim efectuar estudos comparativos independentemente do tipo de oxidante e do grau de deslenhificação da pasta [172]. Quanto maior for o valor do consumo específico de químicos de branqueamento, menor será a branqueabilidade das pastas.

As condições utilizadas durante o cozimento afectam a composição química e a estrutura dos componentes das pastas cruas e, conseqüentemente, a sua resposta ao branqueamento como demonstram os numerosos estudos relacionados com este assunto [107,131,169,173-176].

1.5.3 REAGENTES E SEQUÊNCIAS DE BRANQUEAMENTO

Os compostos responsáveis pela cor das pastas não podem ser eliminados simultaneamente numa única etapa devido à sua diferente reactividade e localização [93,166]. Por isso, o processo de branqueamento é dividido em diferentes estágios para maximizar a eficiência do processo. Os agentes de branqueamento correspondentes a cada estágio incluem oxidantes (cloro (C), dióxido de cloro (D), oxigénio (O), ozono (Z) e peróxido de hidrogénio (P)) e uma etapa de extracção alcalina (E). Geralmente, duas etapas oxidantes em meio ácido (C, D, Z) são intercaladas por uma etapa de extracção alcalina (E). Os reagentes são escolhidos considerando diversos factores como a selectividade e capacidade de branqueamento ou eficácia (sem prejuízo das características das pastas), custo e impacto ambiental [166,167]. Este último factor tem merecido particular atenção nas últimas décadas o que levou à eliminação progressiva do cloro elementar do processo de branqueamento devido à formação de dioxinas e compostos organoclorados não biodegradáveis [177]. Surgiram então as sequências de branqueamento livres de cloro elementar (ECF) e, mais recentemente, tem vindo a promover-se a utilização de sequências totalmente livres de cloro (TCF) [178-181], onde se utilizam oxidantes como o oxigénio, o ozono e o peróxido de hidrogénio ou mesmo enzimas. Estes agentes de branqueamento têm como principal desvantagem a degradação mais intensa dos polissacarídeos e o conseqüente prejuízo das propriedades das pastas [166,167]. No caso do branqueamento com oxigénio, este efeito é notório para percentagens de deslenhificação superiores a 50%

[182]. Têm, por isso, surgido numerosos estudos visando um melhor conhecimento das reacções da lenhina com estes agentes [183,180-188] e alterações ao processo de branqueamento no sentido de aumentar a eficiência e selectividade deste [189-191].

Os processos de branqueamento ECF são actualmente os mais utilizados, sendo DEDED e ODEDED exemplos de sequências típicas.

1.6 MADEIRA DE *Eucalyptus globulus*: QUÍMICA E COMPORTAMENTO PROCESSUAL

A natureza da madeira é a principal variável da produção de pasta responsável pela economia do processo e pela qualidade do produto final. Assim, o conhecimento da química da madeira é um dos pontos fundamentais para compreender o comportamento da madeira face aos processos produtivos com o objectivo último de optimização dos mesmos. Sendo o estudo efectuado neste trabalho centrado na espécie *E. globulus*, a principal fonte de matéria-prima para a indústria papeleira em Portugal, esta secção pretende resumir o conhecimento actual sobre esta espécie e salientar as deficiências de informação existentes.

1.6.1 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA MADEIRA DE *E. globulus*

A composição química da madeira de *Eucalyptus* apresenta grande variabilidade. A natureza e abundância relativa dos diversos componentes dependem da espécie [98,100,101], encontrando-se alguma variação também entre indivíduos de uma mesma espécie e variação ainda dentro da mesma árvore [39,98,99,192]. A origem geográfica, idade, factores genéticos e condições de plantio são alguns dos factores responsáveis pela variabilidade dentro da espécie, enquanto que a variação dentro da mesma árvore está relacionada principalmente com diferentes proporções de madeira do cerne e alburno [6,100]. Os dados relativos à composição química sumária da madeira de diferentes espécies de *Eucalyptus* encontram-se dispersos na literatura, diferindo tanto em relação aos parâmetros e à forma como são apresentados como em relação aos métodos de análise e em relação à zona da árvore analisada.

Em termos globais, o género *Eucalyptus* apresenta uma composição química média

característica da maior parte da madeira de folhosas de climas temperados [33]. A TABELA 1.8 apresenta alguns dados referentes a diferentes espécies de *Eucalyptus*.

TABELA 1.8 - Composição química da madeira de diferentes espécies de eucalipto nacionais (% em relação à madeira seca) [193]

| Parâmetro/Espécie | <i>E. globulus</i> | <i>E. camadulensis</i> | <i>E. rudis</i> | <i>E. viminalis</i> |
|-------------------|--------------------|------------------------|-----------------|---------------------|
| Extractáveis | | | | |
| etanol/benzeno | 0,9 | 1,4 | 3,3 | 1,7 |
| Extracto em água | 1,3 | 4,3 | 7,8 | 5,0 |
| Holocelulose | 73,9 | 70,6 | 71,1 | 72,5 |
| Lenhina | 20,4 | 29,1 | 32,6 | 25,1 |
| Pentosanas | 21,6 | 17,2 | 15,6 | 18,7 |
| Cinzas | 0,4 | 0,4 | 1,1 | 1,3 |

A madeira de *E. globulus* destaca-se pelo elevado teor em holocelulose, que inclui celulose e hemiceluloses, e reduzida percentagem de lenhina comparativamente com as restantes espécies. O teor em pentosanas (directamente relacionado com o teor em xilanas na madeira) é também superior para esta espécie. No entanto, outros estudos revelaram que a madeira de *E. globulus* apresenta grande variabilidade deste parâmetro (12,0-20,7%) [5] e que, em média, possui menor percentagem de pentosanas em relação à generalidade das folhosas [192].

Os extractáveis em etanol-benzeno (actualmente esta mistura de solventes foi substituída por etanol-tolueno) são menos abundantes na madeira de *E. globulus* relativamente às espécies indicadas na TABELA 1.8. Este é um dos parâmetros que apresenta maiores variações com a proveniência da árvore e com a idade desta, o que está relacionado com a proporção relativa de madeira de cerne onde se localizam predominantemente alguns dos compostos que constituem aquele extracto, nomeadamente polifenóis [5].

A TABELA 1.9 apresenta a composição química sumária de *E. globulus* de diferentes regiões de Portugal. Entre os dados apresentados encontram-se também as solubilidades em água quente e em solução de NaOH a 1%, parâmetros que têm particular interesse na produção de pasta como forma de previsão de consumo de reagentes e rendimento do processo. Estes resultados encontram-se na média dos valores referidos na literatura por outros autores para a madeira de *E. globulus* com origem em Portugal [5,164]. Entre árvores da mesma espécie ocorrem diferenças de composição química assinaláveis que, em

alguns parâmetros, chegam a ultrapassar as diferenças entre espécies (TABELA 1.8). A localização geográfica é um factor, que por si só determina diferenças de composição, principalmente em relação à celulose e pentosanas, enquanto que o teor de lenhina se mantém praticamente constante. Verificam-se também diferenças de composição química dependentes da idade da árvore, particularmente a percentagem de extractáveis que pode ser mais alta na madeira comercial para árvores com idade superior a 12-14 anos [39].

TABELA 1.9 - Composição química da madeira do tronco sem casca de *E. globulus* de diferentes regiões geográficas de Portugal (valores de % média em relação à massa de madeira sem extractáveis) [39]

| Parâmetro/Região (idade) | I (11 anos) | II (12 anos) | III (13 anos) | IV (14 anos) |
|-----------------------------|-------------|--------------|---------------|--------------|
| Extractáveis etanol/benzeno | 1,2 | 1,7 | 1,3 | 1,8 |
| Solubilidades | | | | |
| água quente | 2,9 | 2,1 | 2,7 | 8,5 |
| NaOH 1% | 13,7 | 12,9 | 12,5 | 22,5 |
| Celulose | 54,0 | 53,7 | 58,2 | 50,1 |
| Lenhina | | | | |
| Solúvel | - | 2,0 | 5,7 | 3,0 |
| Insolúvel | 19,3 | 20,2 | 19,2 | 19,3 |
| Pentosanas | 20,2 | 17,3 | 17,4 | 20,5 |
| Cinzas | 0,49 | 0,38 | 0,49 | 0,35 |

Regiões I-Odemira, II-Águeda, III-Cadaval, IV-Niza

O teor em polissacarídeos totais (obtido por determinação de monossacarídeos e expressos após conversão para a forma anidra) em relação à madeira seca sem extractáveis determinado numa amostra de madeira industrial desta espécie foi de 79,5% [164]. O teor de celulose, calculado a partir da percentagem de glucose (e assumindo que a contribuição da glucose das glucomananas é baixa) foi de cerca de 56,3%, valor que está dentro do intervalo de valores obtido por métodos gravimétricos [164] (TABELA 1.9). A composição em monossacarídeos típica da madeira de *E. globulus* é 68,5% de glucose, 20,8% de xilose, seguida de outros açúcares em menor percentagem: galactose (2,2%), manose (1,8%) e arabinose (0,5%). Em relação à fracção de polissacarídeos totais, além da glucose (que provém essencialmente da celulose) a xilose é o monossacarídeo predominante na madeira, confirmando a importância das xilanas na estrutura da parede celular.

1.6.2 CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS DOS COMPONENTES DAS MADEIRAS

A química da lenhina e a sua elucidação estrutural tem uma limitação inerente à própria complexidade deste componente, pelo que cada método e técnica de análise não fornece, por si só, informação suficiente para a caracterização da lenhina de uma espécie. Apesar de existirem na bibliografia numerosos trabalhos de química fundamental relacionados com a lenhina de madeiras utilizando técnicas particulares ou relacionados com pormenores estruturais, são poucos os estudos relacionados com o *E. globulus*. Só recentemente a sua estrutura foi detalhadamente investigada com recurso a diferentes métodos analíticos [164,165,194].

A lenhina da madeira de *E. globulus* é do tipo S/G com elevada proporção de unidades do tipo seringilpropano (82-86%) e uma proporção menor de unidades do tipo guaiacilpropano (12-18%) e ainda uma pequena fracção de unidades *p*-hidroxifenilpropano (2-3%). A razão S:G desta lenhina é claramente superior aos valores encontrados na bibliografia para folhosas [195,196]. Os teores dos diferentes grupos funcionais da lenhina isolada por acidólise (TABELA 1.10) inserem-se no intervalo de valores típicos, apesar das variações subjacentes aos diferentes métodos e isolamento da lenhina e análise. Por exemplo, o elevado teor em carbonilos totais nesta lenhina pode dever-se à formação de cetonas de Hibbert's durante o processo de isolamento por acidólise. O número de grupos hidroxilo fenólicos, apesar de poder estar sobrevalorizado devido à clivagem inevitável de ligações éter envolvendo anéis aromáticos durante a acidólise, demonstra que a lenhina é constituída por cerca de 1/3 de unidades fenólicas livres e 2/3 de unidades eterificadas. Entre os grupos funcionais, destaca-se ainda a abundância de grupos metoxilo que é consideravelmente superior ao que é conhecido para outras folhosas, o que está de acordo com a elevada proporção de unidades do tipo seringilpropano referida anteriormente. A análise por oxidação com permanganato mostra que a proporção de estruturas não condensadas/estruturas condensadas é cerca de 78/22. As unidades seringilpropano envolvidas em ligações 4-*O*-5 e ligações carbono-carbono na posição 6 da unidade fenólica são a principal contribuição para a fracção condensada da lenhina. A lenhina de *E. globulus* possui elevada abundância de estruturas do tipo β -*O*-4 (0,56/C₆) e α -*O*-4 (0,23/C₆). Outras ligações menos abundantes na lenhina de *E. globulus* são as envolvidas em estruturas do tipo pinioresinol e seringaresinol (β - β + γ -*O*- α), isotaxiresinol (β - β + α -6)

e fenilcumarano (β -5 + α -O-4), β -1, bifenilo (5-5') e éter diarílico (4-O-5'). A massa molecular determinada por ESI-MS está distribuída entre m/z 500 e 6000 revelando grande heterogeneidade da estrutura da lenhina, cuja média está compreendida entre 2400 e 2500 Da [194].

TABELA 1.10 - Abundância de grupos funcionais da lenhina de *E. globulus* isolada por acidólise [194]

| Grupo funcional | Nº grupos/100 ufp |
|-------------------|-------------------|
| Metoxilo | 164 |
| OH fenólico | 29 |
| OH benzílico | 16 |
| OH alifático | |
| Primários | 68 |
| Secundários | 4 |
| Carbonilos totais | 24 |
| Carboxilo | 4 |

A estrutura da xilana da madeira de *E. globulus* foi alvo de estudos de caracterização estrutural, constatando-se que possui uma estrutura diferente do que é conhecido para as xilanas das folhosas investigadas até à data e onde a de *E. globulus* era incluída. A xilana da madeira de *E. globulus* é composta por unidades de D-xilopiranosídeo unidas por ligações β -(1 \rightarrow 4) apresentando substituição em C-2 por ácido 4-O-metil- α -D-glucurónico com uma frequência de cerca de 10 em cada 100 unidades de xilose. A característica que lhe é peculiar é a substituição de cerca de um terço dos resíduos de ácido 4-O-metil- α -D-glucurónico em O-2 por α -D-galactose [197], conforme ilustrado na FIGURA 1.25.

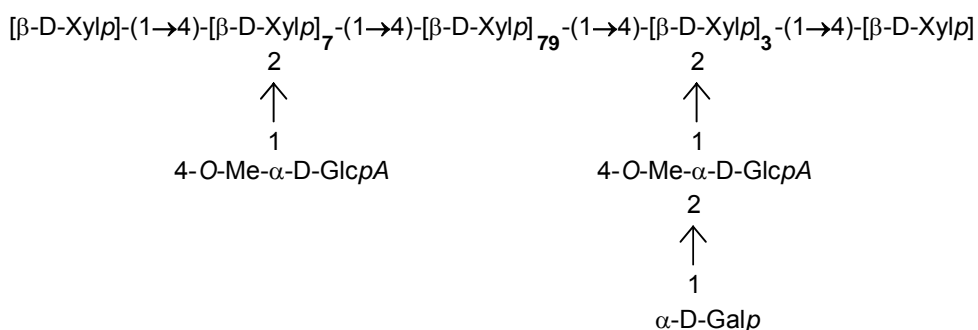


FIGURA 1.25 - Representação abreviada da estrutura da xilana de *Eucalyptus globulus* Labill. [197]

Mais recentemente, verificou-se que o ácido 4-*O*-metil- α -D-glucurónico se encontra substituído em *O*-2 não só com unidades de α -D-galactose mas também com D-glucose, sendo sugerido que estas ramificações da xilana constituem dois pontos de ligação com outros polissacarídeos da parede celular, nomeadamente glucanas e ramnoarabinogalactanas [198], conforme se ilustra na FIGURA 1.26.

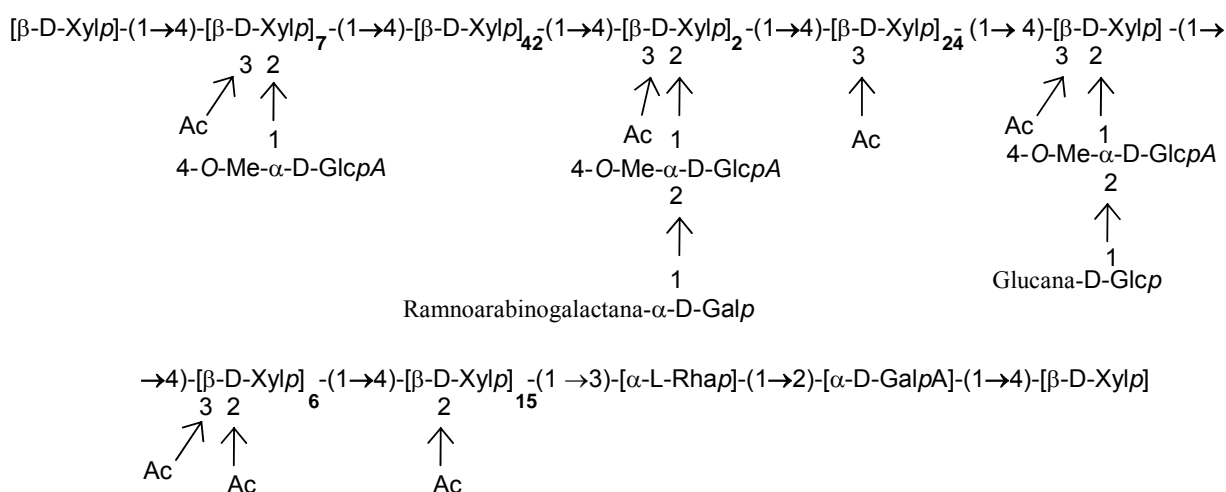


FIGURA 1.26 - Representação abreviada da estrutura completa da glucuronoxilana de *Eucalyptus globulus* [198]

A xilana de *E. globulus* possui ainda o terminal redutor constituído por unidades com a estrutura $[\beta\text{-D-Xylp}]\text{-(1}\rightarrow4\text{)-}[\beta\text{-D-Xylp}]\text{-(1}\rightarrow3\text{)-}[\alpha\text{-L-Rhap}]\text{-(1}\rightarrow2\text{)-}[\alpha\text{-D-GalpA}]\text{-(1}\rightarrow4\text{)-}[\beta\text{-D-Xylp}]$ [198] tal como no caso das outras folhosas. O grau de substituição com grupos acetilo das unidades de xilose é 0,61 [198], valor semelhante ao da xilana de *Populus tremula* [199] e superior ao encontrado para outras folhosas [200]. Cerca de 35% dos grupos acetilo encontram-se em *O*-2, 39% em *O*-3, 10% em *O*-2 e *O*-3 da mesma unidade e 16% em *O*-3 com substituição simultanea em *O*-2 por ácido 4-*O*-metilglucurónico [198].

Em relação às glucomananas e celulose da madeira de *E. globulus* não existia, até à data de início desta tese, informação relevante de carácter estrutural. Os complexos lenhina-polissacarídeos (LCC) são também uma área por explorar, apesar de recentes avanços acerca destas estruturas na madeira de *E. globulus* [201,202]. Estes estudos revelaram a existência de ligações fenilglicosídicas e ligações do tipo éter benzílico

envolvendo, respectivamente, o C-4 e o C α em estruturas do tipo β -O-4 e uma unidade de glucose ou xilose, não tendo sido encontradas evidências de ligações do tipo éster.

Os componentes de baixo peso molecular na madeira de *E. globulus* foram já objecto de diversos estudos. A fracção de extractáveis polares de *E. globulus* é composta maioritariamente por derivados glicosídicos do ácido elágico e gálico, flavonóides (catequina e galocatequina), estilbenos e taninos condensados (bi- e poliflavonóides) [203,204]. O *E. globulus* é, dentro do seu género, uma das espécies onde estes compostos existem em menor quantidade [5]. Os extractáveis polifenólicos são interferentes bem conhecidos na quantificação e caracterização da lenhina [205]. Em relação aos compostos lipofílicos da madeira de *E. globulus* destaca-se a elevada abundância relativa de esteróis, particularmente β -sitosterol. Contém ainda ácidos gordos (palmítico, linoléico e oléico), diferentes álcoois alifáticos, ésteres de esteróis [206,207] e ainda ω - e α -hidroxiácidos de cadeia longa e ésteres de ácido ferúlico [207]. A fracção de extractáveis lipofílicos tem sido associada a problemas de produção de pasta de *Eucalyptus* [208,209], nomeadamente na deposição de pitch.

1.6.3 DESEMPENHO NO COZIMENTO KRAFT E BRANQUEAMENTO

A madeira de *E. globulus* é uma das melhores matérias-primas para a produção de pastas para papel de elevada qualidade. O cozimento kraft e o branqueamento desta espécie são conseguidos com baixo consumo de reagentes sendo simultaneamente atingidos rendimentos elevados. Por outro lado, as qualidades finais do papel produzido a partir destas pastas são facilmente desenvolvidas, requerendo, por isso, menores recursos energéticos [6].

O desempenho papelheiro de uma espécie está, de um modo geral, relacionado com as características físicas e químicas da madeira. A resposta é afectada pelas características morfológicas, densidade e composição química da madeira, cuja variação pode ser elevada mesmo dentro do mesmo género. A composição química é frequentemente relacionada com a deslenhificação como forma de prever consumos de reagentes, rendimentos obtidos e propriedades das pastas. Em geral, correlaciona-se a maior ou menor facilidade de deslenhificação com o teor em lenhina [6] e o rendimento com a proporção relativa de celulose [100] e lenhina. Os extractáveis contribuem também para o aumento do consumo

de reagentes tanto no cozimento [210] como branqueamento [211], havendo também evidências de que a abundância destes componentes está correlacionada negativamente com o rendimento [40]. Alguns estudos abordam a relação entre algumas características estruturais da lenhina com a facilidade de deslenhificação [100] e com a branqueabilidade [212]. No entanto, não foi encontrada na bibliografia disponível, qualquer referência a um estudo sistemático no sentido de correlacionar a estrutura da lenhina de *E. globulus* com o comportamento desta face ao processo de cozimento. Por outro lado, há indicações, provenientes da prática industrial, de que a madeira de *E. globulus* plantada em Portugal é mais fácil de deslenhificar e requer menor carga alcalina durante o cozimento do que outras espécies, nomeadamente espécies de *Eucalyptus*, como *E. tereticornis*, *E. grandis*, *E. rostrata*, *E. urophila* e híbridos de diferentes espécies [6]. Estas diferenças são atribuídas muitas vezes apenas à composição da madeira, como por exemplo, à abundância de compostos fenólicos [6], não fazendo qualquer referência à estrutura química dos componentes. Apenas há a mencionar uma breve referência na literatura que relaciona a razão S:G da madeira de *E. globulus* com a maior facilidade de deslenhificação em relação a outras folhosas [213,214].

Recentemente foi realizado um estudo extenso sobre a influência das condições de cozimento de *E. globulus* nas características químicas das pastas e no seu desempenho papaleiro [93,109]. O comportamento da lenhina de *E. globulus* durante o cozimento kraft foi igualmente investigado [164,165,215]. Não obstante a pertinência destes estudos para o conhecimento da madeira de *E. globulus*, não existe, até ao momento, nenhum estudo sistemático comparativo e paralelo do comportamento no processo kraft entre diferentes espécies e da sua relação com estrutura dos componentes das respectivas madeiras.

A mesma falta de estudos comparativos com outras folhosas é também sentida em relação ao branqueamento, apesar de ser conhecido, também no âmbito industrial, o melhor desempenho da madeira de *E. globulus* em relação a outras espécies utilizadas para produção de pasta para papel. No entanto, relativamente ao branqueamento de pasta de *E. globulus*, foi realizado um estudo exaustivo acerca da influência das condições de cozimento na branqueabilidade de pastas kraft de *E. globulus* englobando o estudo da composição e estrutura dos componentes da pasta e sua influência na branqueabilidade e branqueamento [108,131,216]. Este estudo demonstrou que os teores em lenhina, extractáveis e grupos ácido hexenurónico determinam a resposta ao branqueamento ECF,

não tendo sido encontrada, no entanto, uma relação clara entre a estrutura da lenhina e a branqueabilidade.

Assim, face à importância que a madeira de *E. globulus* assume na indústria da pasta e papel, diversas áreas fundamentais do conhecimento desta espécie que continuam em aberto, particularmente em relação aos factores que determinam a diferença entre esta e outras espécies no cozimento kraft e branqueamento. A procura da resposta para esta diferença foi a principal motivação deste trabalho.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As madeiras de *E. globulus*, *E. urograndis*, *B. pendula*, *E. grandis* e *A. mangium* foram submetidas a uma caracterização morfológica e análise de alguns parâmetros biométricos, bem como à caracterização química sumária.

Realizaram-se cozimentos kraft para obtenção de pastas das cinco madeiras com índice kappa semelhante por variação do tempo e carga alcalina. Com a finalidade de obter pastas de *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula* provenientes de fases diferentes de deslenhificação kraft, foram também realizados vários ensaios de cozimento kraft, interrompidos a diferentes tempos de permanência no digestor, mantendo as condições operatórias constantes entre ensaios.

As pastas kraft obtidas foram caracterizadas e os componentes macromoleculares (lenhina, hemicelulose e celulose) destas e das madeiras foram isolados e estruturalmente caracterizadas.

Por fim, as pastas com índice kappa semelhante das cinco espécies foram branqueadas utilizando uma sequência ECF convencional a fim de comparar a branqueabilidade e relacionar a resposta ao branqueamento com os dados estruturais dos seus componentes.

2.1 CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DAS MADEIRAS

2.1.1 OBSERVAÇÃO DE CORTES HISTOLÓGICOS

A observação da estrutura macroscópica da madeira das cinco espécies em estudo foi realizada em cortes histológicos de provetes convenientemente orientados obtidos em duas posições distintas relativamente ao raio do lenho de cada madeira: uma das posições correspondente ao lenho do alburno e a outra correspondente ao lenho do cerne. A preparação dos cortes foi realizada no Instituto de Investigação da Floresta e Papel – RAÍZ. A cada uma das faces dos provetes (cubos) corresponde a um plano da madeira

(transversal, longitudinal e radial), definindo-se, deste modo, uma correcta orientação.

Para realização dos cortes, os provetes foram colocados em água destilada durante 48 horas e em seguida fervidos em água destilada durante aproximadamente duas horas e guardados em solução de etanol:glicerina 1:1. Procedeu-se à obtenção dos cortes de 15 µm de espessura com um micrótomo de corredeira Reichert. Foram realizados vários cortes de cada uma das secções de cada provete, de forma a obter cinco lâminas de cada posição de corte e para cada madeira.

A coloração dos cortes histológicos foi realizada por tratamento sucessivo com solução diluída de hipoclorito de sódio, água, solução diluída de ácido acético, corante verde iodo a 1%, etanol 90%, água destilada, etanol 95%, seguido de etanol absoluto e mistura xilol-etanol (1:1) e xilol por último. Para as preparações definitivas, colocaram-se os cortes transversal, longitudinal e radial sobre a lâmina limpa e seca e sobre estes uma gota de Entellan para fixação e, sobre este, colocou-se uma lamela. Por fim, após secagem das preparações, procedeu-se à observação ao microscópio óptico (marca Leitz, modelo Laborlux K). Foi realizada a contagem dos vasos e raios por unidade de área e medido o diâmetro dos vasos no sentido radial em cada corte histológico. Para contagem do número de vasos por unidade de área (mm²) foram utilizadas uma lâmina graduada e a objectiva de 16x. Procedeu-se à calibração prévia da lente de factor de ampliação 10. Na impossibilidade de recurso a um software adequado e, considerando a análise qualitativa que se pretende, a área relativa projectada dos vasos foi determinada por recorte destes numa ampliação elevada em papel e pesagem em balança de elevada precisão, recorrendo às cinco réplicas do corte da posição 1 (alburno) para cada madeira.

2.1.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO

Para comparação das características morfológicas dos elementos das cinco espécies de madeiras, foi realizada observação de provetes cúbicos de cada madeira por microscopia electrónica de varrimento (SEM). Para isso, foram realizados cortes cúbicos de cada madeira com o objectivo de que três das faces de cada cubo correspondessem aos planos transversal, longitudinal e radial da madeira. Os provetes foram mergulhados em etanol absoluto durante 2 horas e secos à temperatura ambiente (2 semanas) sob pressão reduzida na presença de pentóxido de fósforo. Foram em seguida colados em suporte

metálico porta-amostras com cola de carbono e cobertos com uma camada condutora de ouro em pó. As observações foram realizadas no Departamento de Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro num equipamento FEG-SEM Hitachi S4100 operando a 25 kV.

2.1.3 POROSIDADE

Os ensaios de porosimetria de mercúrio das madeiras de *E. globulus*, *E. urograndis*, *B. pendula*, *E. grandis* e *A. mangium* foram realizados no Laboratório de Caracterização e Certificação de Materiais Granulares (LABGRAN) do Instituto Pedro Nunes (IPN) em Coimbra. A porosidade da madeira foi determinada pela técnica de intrusão de mercúrio no porosímetro de mercúrio Poresizer 9320 da Micromeritics que opera numa gama de pressões compreendida entre 0,5 psia e 30000 psia permitindo assim a intrusão de mercúrio em poros de diâmetro entre 360 μm para a pressão mínima e 60 Å para a pressão máxima.

2.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA SUMÁRIA DA MADEIRA

2.2.1 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE E COZIMENTOS

A caracterização e ensaios de cozimento kraft foram realizados em amostras de madeira em estilha de proveniências diferentes consoante a espécie. A madeira de *E. globulus* foi fornecida pelo Instituto de Investigação Raíz sendo proveniente das plantações incluídas na Quinta de S. Francisco, Eixo, Aveiro. As madeiras de *E. urograndis* e *E. grandis*, também cedidas pelo instituto de Investigação Raíz, eram ambas originárias do Brasil. A madeira de *B. pendula*, com origem na Suécia, foi cedida pela StoraEnso, enquanto que a madeira de *A. mangium*, originária da Indonésia, foi fornecida pela Kvaerner Pulp AB. Todas as amostras foram fornecidas em estilhas laboratoriais isentas de casca segundo as Normas Tappi T 257 cm-85.

As estilhas paralelipédicas, de características uniformes, foram secas à temperatura ambiente durante duas semanas, moídas num moínho de martelos (Restsch SK1) e o serrim foi peneirado obtendo-se a fracção de granulometria 40-60 mesh (425 μm - 250 μm). A humidade foi determinada na amostra inicial e na amostra livre de extractáveis segundo a norma ISO 3130-1975 (F).

2.2.2 METODOLOGIA ANALÍTICA

Os procedimentos dos ensaios realizados estão, na sua maioria, normalizados. Em alguns casos, foram introduzidas alterações que são referidas na especificação das etapas do método. Para cada parâmetro foram realizadas, no mínimo, duas determinações sucessivas.

Cinzas - A percentagem de cinzas nas madeiras foi determinada gravimetricamente por calcinação em mufla a uma temperatura de $525\pm 25^{\circ}\text{C}$ durante 60 minutos segundo a Norma Tappi T 211 om-93.

Extractáveis - Efectuou-se a quantificação de extractáveis em etanol/tolueno em simultâneo com a preparação das amostras para as análises que requerem a prévia extracção da madeira. A determinação de extractáveis nas madeiras foi realizada segundo a norma Tappi T 204 om-88, com algumas alterações. Foram realizadas duas extracções sucessivas a 25 g de amostra em soxhlet com 600 mL de uma mistura de etanol e tolueno na razão 1:2 (v/v) em cada extracção. A extracção em etanol durante 4 horas não foi realizada, submetendo-se a amostra apenas à lavagem com etanol a quente durante a filtração para remoção do tolueno remanescente; a extracção com água, referida na mesma norma, foi omitida de forma a evitar a eventual remoção de oligo e polissacarídeos de baixo peso molecular. A madeira foi seca à temperatura ambiente. Os extractos combinados foram evaporados e secos em estufa a 105°C durante 3 horas. Realizaram-se ainda nas madeiras de partida extracções sucessivas em soxhlet com diclorometano e metanol:água 1:2 (25 g de amostra/600 mL de solvente, 6 horas) tendo-se procedido à quantificação gravimétrica dos extractos.

Solubilidade em NaOH a 1% - A percentagem de compostos solúveis em NaOH a 1% foram determinadas, respectivamente, de acordo com a norma Tappi T 212 om-88. As madeiras foram refluxadas em solução de NaOH a 1% durante 1 hora para cada determinação. Os compostos solúveis foram quantificados gravimetricamente por perda de massa.

Quantificação de pectinas – O conteúdo em pectinas foi determinado por tratamento da madeira com uma solução de citrato de amónio a 1% sob refluxo durante 1 hora, sendo quantificada gravimetricamente a perda de massa da madeira correspondente ao material péctico [217].

Pentosanas - A percentagem de pentosanas foi determinada segundo o método do

brometo/bromato [218]. As hemiceluloses são hidrolisadas em solução de HCl a quente e, nestas condições, a xilose e outras pentoses libertadas são transformadas em furfural que é recolhido como destilado. O furfural é quantificado por titulação redox. Adicionou-se HCl a 13% (20 mL) a 0,1 g de madeira (sem extractáveis em etanol/tolueno) e submeteu-se a mistura a refluxo. Por cada 5 mL de destilado obtido, repôs-se o mesmo volume da solução de HCl a 13% até obter o volume total de 100 mL de destilado. A cada uma de três alíquotas de 25 mL de destilado, adicionaram-se 75 mL de água e 5 mL de solução 0,05 M de KBr/KBrO₃ (proporção molar 5/1). Após uma hora, na ausência de luz, adicionou-se KI a 10% (20 mL) e, após 10 minutos, o I₂ libertado foi titulado com uma solução padronizada de Na₂S₂O₃ 0,05 M. De referir que parte dos ácidos urónicos é também convertida em furfural bem como parte das hexosanas em hidroximetilfurfural, sendo, por isso, contabilizados como xilanas.

Lenhina Klason e lenhina solúvel - A lenhina insolúvel (de Klason) foi determinada segundo o método padronizado de Klason [219] descrito na norma T222 om-88 com algumas alterações pontuais. Neste método os polissacarídeos são hidrolisados até à sua solubilização por acção sucessiva de H₂SO₄ concentrado à temperatura ambiente e H₂SO₄ diluído fervente conforme descrito em seguida: a amostra de madeira (cerca de 1g) isenta de extractáveis em etanol/tolueno foi submetida à acção de 15 mL de H₂SO₄ a 72% (densidade 1,64) a 20°C (3 horas) e em seguida diluída com água destilada até 300 mL e refluxada. A lenhina de Klason foi retida por filtração em cadinho de vidro sinterizado nº 2 e o filtrado foi recolhido para um balão volumétrico de 1000 mL, perfazendo o volume com água destilada para posterior determinação da lenhina solúvel. O resíduo insolúvel (lenhina de Klason) foi lavado com água destilada fervente até pH neutro e seco para quantificação gravimétrica. Durante este processo uma parte da lenhina é solubilizada, sendo necessária também a sua quantificação como lenhina solúvel, para a qual contribui também a formação, durante o tratamento com ácido concentrado, de complexos lenhina-hidratos de carbono solúveis em água [220].

Para determinação da lenhina solúvel utilizou-se o método espectrofotométrico (norma TAPPI UM 250): ajustou-se o pH de 20 mL do filtrado diluído (proveniente do tratamento hidrolítico anterior) até um valor de pH entre 9 e 10. Adicionou-se NaBH₄ e, após 20 minutos, acidificou-se a solução até pH inferior a 2. Por fim, diluiu-se a solução com água destilada até 50 mL e efectuou-se a leitura da absorvância num

espectrofotômetro a 280 nm. Como referência foi usada uma solução de H_2SO_4 a 1,8% sujeito a tratamento idêntico ao das amostras. Os valores de absorvidade específica foram determinados a partir das lenhinas dioxano (isoladas segundo metodologia apresentada na secção de caracterização estrutural) das cinco espécies de madeira (TABELA 2.1).

TABELA 2.1 - Valores de absorvidade das lenhinas dioxano das cinco espécies de madeiras

| Espécie | Absorvidade específica/ $\text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ |
|----------------------|--|
| <i>E. globulus</i> | 25,9 |
| <i>E. urograndis</i> | 28,5 |
| <i>E. grandis</i> | 27,2 |
| <i>B. pendula</i> | 23,6 |
| <i>A. mangium</i> | 30,6 |

Celulose de Kürschner-Höffner - A etanolise ácida da madeira permite eliminar lenhina, na forma de compostos solúveis em etanol, bem como parte das hemiceluloses e assim isolar a celulose para quantificação gravimétrica. O método de isolamento da celulose de Kürschner-Höffner [221] envolveu o refluxo de cerca de 2 g de amostra de madeira em 50 mL de solução etanólica de HNO_3 (10 mL de HNO_3 a 65% e 40 mL etanol a 96%, esta mistura é explosiva, pelo que é necessário um manuseamento cuidadoso) durante três horas; após cada hora de refluxo, o sobrenadante foi retirado por decantação e adicionou-se nova solução etanólica de ácido nítrico (50 mL). O resíduo insolúvel foi filtrado em cadinho de vidro sinterizado nº 2 e lavado com água quente e seco para determinação gravimétrica. O material obtido contém essencialmente celulose e alguma hemicelulose residual. A percentagem de celulose obtida por este método foi corrigida após determinação de pentosanas nesta [221].

Holocelulose - A holocelulose foi isolada pelo método do clorito ácido modificado [222]: a madeira sem extractáveis (cerca de 2 g) foi suspensa em 80 mL de solução tampão de acetato de sódio (48 g NaOH e 144 g de ácido acético em água até volume final de 2 L) e a temperatura mantida a 76°C. Foram realizadas 8 adições de 2 mL cada de solução de NaClO_2 (27%, m/v) em intervalos de 1 hora. A holocelulose isolada foi filtrada em cadinho de vidro sinterizado nº 2, lavada com água e acetona e seca para quantificação gravimétrica. Foi determinada a percentagem de lenhina de Klason e solúvel na

holocelulose obtida por este método e a percentagem de holocelulose foi corrigida.

α -celulose - A α -celulose foi isolada como resíduo insolúvel a partir da holocelulose isolada pelo método do clorito ácido após extracção das hemiceluloses A e B com soluções alcalinas. O resíduo restante foi filtrado, lavado e seco para quantificação gravimétrica da α -celulose [217].

Hemiceluloses - As hemiceluloses A e B foram isoladas por extracção sucessiva das holoceluloses das madeiras (obtidas pelo método do clorito ácido) com soluções de KOH [217]. As xilanas mais solúveis e glucomananas, hemicelulose A, foram solubilizadas em 100 mL de KOH a 10% contendo 14 mg de NaBH₄. O tratamento foi realizado partindo de cerca de 3 g de holocelulose e durante 2 horas à temperatura ambiente. Após filtração e lavagem, o resíduo fibroso foi tratado, nas mesmas condições, com 100 ml de KOH a 24% contendo 14 mg de NaBH₄ para isolamento da hemicelulose B. Os filtrados foram acidificados até pH 5-6 e as hemiceluloses A e B foram precipitadas em etanol a 95%, recuperadas por centrifugação, lavadas com etanol a 95% e, por fim, com éter etílico. A hemicelulose A e B foram secas para quantificação e foi determinado o seu conteúdo em cinzas. Foi também isolada, da mesma forma, a hemicelulose A a partir da holocelulose obtida pelo método envolvendo ácido peracético.

Cinzas das hemiceluloses isoladas - A percentagem de cinzas nas hemiceluloses foi determinada gravimetricamente por calcinação em mufla a uma temperatura de 650°C durante 90 minutos.

Açúcares neutros - Os polissacarídeos foram hidrolisados por tratamento de 8-10 mg de madeira sem extractáveis (ou de hemiceluloses) com 400 μ L de H₂SO₄ a 72% a 20°C durante 3 horas, seguindo-se nova hidrólise ácida durante 2 horas e 30 minutos a 100°C após adição de 4,4 mL de água (hidrólise de Saemen, cujo método original é descrito na literatura [223]). Os monossacarídeos foram analisados como acetatos de alditol [223-226]: o hidrolisado foi arrefecido e adicionou-se o padrão interno (2-desoxiglucose). Neutralizou-se 1 ml da mistura com 200 μ L de solução de NH₃ a 25% e, em seguida, para reduzir os monossacarídeos a alditóis adicionaram-se 100 μ L de solução de NH₃ 3 M contendo 150 mg/ml de NaBH₄. Após 1 hora a 30°C, adicionou-se ácido acético glacial (duas adições de 50 μ L) e procedeu-se à acetilação dos alditóis por adição de 0,45 mL de 1-metilimidazol e 3 ml de anidrido acético a 0,3 ml da solução anterior. Esta solução foi mantida a 30°C durante 30 minutos. Os acetatos de alditol foram extraídos com

com diclorometano e a fase orgânica foi lavada com água. Evaporou-se o solvente em atmosfera de azoto. Qualquer resíduo de água ainda existente foi eliminado por co-evaporação com acetona. Foram preparadas da mesma forma soluções padrão para identificação e elaboração de curvas de calibração para quantificação de cada açúcar da amostra. A quantificação dos acetatos de alditol foi feita num cromatógrafo de gás Varian 3350, equipado com coluna capilar DB-225 J&W, (30m x 0,25 mm i.d., com 0,15 µm de espessura de filme) nas seguintes condições: temperatura do injector 220°C; temperatura inicial da coluna 220°C (5 minutos), gradiente de temperatura - 10°C/minuto, temperatura final da coluna 230°C (6 minutos); temperatura do detector 230°C.

Ácidos urónicos - O teor em ácidos urónicos das madeiras foi determinado a partir de uma alíquota separada da hidrólise de açúcares (0,5 mL) e diluída 4 vezes. Foi utilizado o método de Blumenkrantz e Asboe-Hansen [227] segundo a modificação descrita na literatura [223,224,226]. A mistura foi distribuída por três tubos de ensaio, colocando-se 0,5 mL em cada um. Adicionou-se solução de Na₂B₄O₇ 75 mM em H₂SO₄ concentrado (3 mL) e, após agitação, aqueceu-se a mistura a 100°C durante 10 minutos. Em seguida, adicionou-se 3-hidroxi-bifenilo (100 µL) a duas das três réplicas e deixou-se repousar no escuro por 30 minutos. A absorvância a 520 nm foi lida relativamente a um branco (réplica sem 3-hidroxi-bifenilo) e a quantificação foi feita por interpolação linear numa recta de calibração de soluções padrão de ácido glucurónico.

2.3 COZIMENTOS KRAFT

2.3.1 CONDIÇÕES DE COZIMENTO E MADEIRAS UTILIZADAS

Os ensaios de cozimento kraft de *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula* foram realizados na Universidade de Aveiro utilizando para o efeito dois digestores descontínuos iguais, com capacidade para 1 kg de aparas de madeira. Estes digestores são equipados com bombas para recirculação do licor de cozimento com um caudal de 2,5 l/min. Antes da realização dos ensaios de cozimento kraft foram realizados ensaios preliminares simulando as condições requeridas com vista a testar o comportamento dos digestores, fazer uma avaliação da evolução da temperatura com o tempo e corrigir/optimizar as condições.

Verificou-se que, para ambos os digestores, a velocidade média de aquecimento foi cerca de 1,4°C/min, tendo sido esta a velocidade de aquecimento utilizada em todos os cozimentos.

Para a realização dos cozimentos kraft foi seleccionado um lote de estilhas de tamanho o mais uniforme possível e sem nós, que foram secas à temperatura ambiente até um teor de humidade entre 10 a 12%. Antes de cada ensaio foi determinada a humidade das estilhas, sendo o peso seco de madeira usado em todos os ensaios de 1 kg. A composição do licor de cozimento, preparado por dissolução de quantidades previamente calculadas de NaOH e Na₂S para os respectivos ensaios, foi confirmada de acordo com a norma SCAN-N 2-88, método vulgarmente designado como «teste ABC». Este teste é realizado por três titulações sucessivas com uma solução de ácido clorídrico, obtendo-se as concentrações reais do licor de cozimento, permitindo assim que sejam realizadas atempadamente correcções ao licor de cozimento.

Foram realizadas duas séries de cozimentos:

1) A primeira série de cozimentos foi realizada com o objectivo de obter pastas das cinco madeiras com índices kappa no intervalo de 16 a 19 (pastas de referência). Para isso, foram realizados vários cozimentos kraft, em diferentes condições de alcalinidade activa e diferentes tempos de cozimento tendo sido atingido o objectivo para as condições apresentadas na TABELA 2.2.

TABELA 2.2 - Condições operacionais utilizadas nos ensaios de cozimento kraft da primeira série das madeiras

| CONDIÇÕES COMUNS: | | Hidromódulo 4:1 l/kg | | Temperatura inicial 30°C | |
|---|--------------------|-------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------|
| | | Índice de sulfureto 28% | | Temperatura máxima 160°C | |
| Condições | <i>E. globulus</i> | <i>E. urograndis</i> | <i>B. pendula</i> | <i>E. grandis</i> | <i>A. mangium</i> |
| Alcalinidade activa, %Na ₂ O | 15 | 18 | 18 | 19 | 24 |
| Tempo total de cozimento/ min. | 160 | 190 | 210 | 190 | 195 |
| Tempo à temperatura máxima/min. | 70 | 100 | 120 | 60 | 65 |

Rampa de aquecimento: *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula* - 1,4°C/min.; *E. grandis* e *A. mangium* - 1,0°C/min.

2) a segunda série teve como objectivo obter pastas representativas de diferentes fases do

cozimento kraft para as madeiras de *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula* e, para isso, foram realizados seis cozimentos kraft de cada madeira mantendo-se constantes as condições de cozimento e variando apenas o tempo de 30 a 180 minutos conforme é apresentado na TABELA 2.3.

TABELA 2.3 - Condições operacionais utilizadas nos ensaios de cozimento kraft da segunda série das madeiras de *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula* (variação igual do tempo de cozimento para as três madeiras)

| Hidromódulo 4:1 l/kg | | Temperatura inicial 30°C | |
|---|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Alcalinidade activa 150 g Na ₂ O | | Rampa de aquecimento 1,4°C/min. | |
| Índice de sulfureto 28% | | | |
| Ensaio | Tempo total de cozimento/ min. | Temperatura máxima atingida/°C | Tempo à temperatura máxima/min. |
| 1 | 30 | 75 | 0 |
| 2 | 70 | 135 | 0 |
| 3 | 100 | 160 | 10 |
| 4 | 120 | 160 | 30 |
| 5 | 160 | 160 | 70 |
| 6 | 180 | 160 | 90 |

As pastas e as estilhas parcialmente cozidas (designadas doravante também como *pastas*) foram colocadas num saco de malha estreita previamente pesado, centrifugadas e lavadas com água destilada até a condutividade das águas de lavagem ser inferior a 220 µS/m. Após a última centrifugação, as pastas contidas nos sacos foram pesadas e determinada a sua humidade para o cálculo do rendimento do cozimento. Uma vez que dos cozimentos se obtiveram pastas com diferentes quantidades de incozidos (estilha que não sofreu deslenhificação suficiente para separação das fibras) optou-se por desfibrar o material proveniente de todos os cozimentos num refinador de pastas termo-mecânicas. O material final obtido em cada caso foi pesado e a sua humidade foi determinada para calcular a quantidade perdida durante este processo que, em todos os casos, foi idêntica (cerca de 5% em relação ao peso inicial).

2.3.2 CARACTERIZAÇÃO BÁSICA DAS PASTAS CRUAS

Para a caracterização básica de todas as pastas obtidas, além do rendimento dos cozimentos, foi determinada a lenhina total de cada material. O índice kappa foi

determinado no caso das pastas com tempo de cozimento igual ou superior a 120 minutos. A composição em monossacarídeos neutros foi determinada em todas as pastas. A metodologia utilizada foi a mesma que a descrita para as madeiras na secção 2.2.2. Antes da análise de lenhina e monossacarídeos, todas as pastas foram previamente extraídas em soxhlet com diclorometano durante 6 horas.

O índice kappa é um parâmetro amplamente utilizado para estimar a quantidade de lenhina residual nas pastas permitindo avaliar o grau de deslenhificação atingido em cada cozimento. Uma vez que a proporcionalidade entre o índice kappa e a lenhina total que é (dada tipicamente pela relação $LT, \% = 0,15 \times \text{índice kappa}$) pode ser influenciada pela espécie de madeira e o tipo de cozimento bem como pelo teor de ácido hexenurónico, optou-se por determinar, além do índice kappa, a lenhina total nas pastas.

Determinação do índice kappa - O consumo de permanganato na oxidação de uma pasta, em condições especificadas, permite obter uma indicação do seu grau de deslenhificação, bem como a maior ou menor facilidade do seu branqueamento. A determinação do índice kappa nas pastas foi realizada segundo a Norma Portuguesa NP 3168/95. Este método aplica-se a todos os tipos de pasta não branqueadas obtidas com rendimento inferior a cerca de 60% (massa/massa). Desintegrou-se 3 a 5 g (peso seco) de cada pasta em água destilada (500 mL) até desaparecimento de feixes e aglomerados de fibras, à temperatura de $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$; adicionou-se água destilada até perfazer 790 mL e, simultaneamente, lavou-se o desintegrador. À suspensão de pasta foi adicionada a mistura composta por 100 mL de solução padronizada de KMnO_4 0,02 M e 100 mL de H_2SO_4 2 M à temperatura de $25,0^\circ\text{C}$. Perfez-se o volume até 1000 mL com água destilada. Após 10 minutos exactos, a reacção foi interrompida por adição de 20 mL KI 2 M e o iodo livre foi titulado com solução padronizada $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,2 M.

2.4 BRANQUEAMENTO DAS PASTAS

Foram produzidas pastas com índice kappa 15-16 das cinco espécies de madeiras com o objectivo de específico de comparar a branqueabilidade destas. As pastas foram produzidas e os ensaios de branqueamento foram realizados no Instituto de Investigação da Floresta e Papel Raíz utilizando uma sequência de branqueamento EFC convencional $\text{D}_0\text{E}_1\text{D}_1\text{E}_2\text{D}_2$ programada para atingir uma brancura 90% ISO.

2.5 ISOLAMENTO DOS COMPONENTES MACROMOLECULARES DAS MADEIRAS E PASTAS

2.5.1 LENHINAS

O isolamento da lenhina não é conseguido completamente sem alterações estruturais da lenhina nativa [33]. No entanto, dependendo do objectivo do isolamento, há diferentes métodos referidos na literatura [33,38,228,229] que satisfazem o requerido e cujas implicações na química da lenhina são já relativamente conhecidas. Neste trabalho foi escolhido e utilizado para todas as madeiras e pastas o isolamento de lenhinas por acidólise. No entanto, a fim de comparar os resultados obtidos em termos de rendimento e pureza foi realizado o isolamento da lenhina de duas das madeiras em estudo por um processo alternativo ao da acidólise, o isolamento de *milled wood lignin* (MWL).

2.5.1.1 ISOLAMENTO DE MWL

O isolamento das lenhinas pelo método originalmente descrito por Bjorkman [230] foi realizado para as madeiras de *E. globulus* e *B. pendula*. O material obtido por este método é designado como MWL por envolver a maceração da madeira num moinho de bolas.

Isolamento de MWL - A madeira de granulometria inferior a 60 mesh (5-6g), previamente extraída em etanol/tolueno e seca sob vácuo com P_2O_5 , foi colocada no recipiente do moinho, coberta com esferas de diferentes diâmetros e, após a substituição da atmosfera por azoto, foi adicionado tolueno até cerca de 80% do volume do recipiente. A maceração decorreu ininterruptamente durante 72 horas a cerca de 4°C. O tolueno foi removido por centrifugação e o resíduo foi extraído com a mistura dioxano:água (96:4, v/v) (5-10 mL/g de madeira) durante 24 h com agitação ocasional. O extracto foi centrifugado e substituído por uma nova porção de mistura dioxano-água, deixando mais 24 h com agitação ocasional. De novo o extracto foi substituído por nova mistura, deixando, desta vez, 2 dias com agitação ocasional. O extracto foi centrifugado e, após mistura com os dois anteriores, o solvente foi evaporado a pressão reduzida. As MWL obtidas foram guardadas em excicador sob vácuo com P_2O_5 para quantificação

gravimétrica e quantificação de açúcares. A determinação de monossacarídeos neutros nas lenhinas isoladas foi realizada pelo método descrito em 2.2.2. A TABELA 2.4 resume os resultados obtidos relativos ao rendimento do isolamento da MWL e análise de monossacarídeos neutros. Os rendimentos de isolamento das lenhinas corrigidos para a percentagem de monossacarídeos são, respectivamente para o *E. globulus* e *B. pendula*, 27,6% e 21,8%.

TABELA 2.4 - Rendimento de isolamento e composição em açúcares da lenhina MWL das madeiras de *E. globulus* e *B. pendula*

| | <i>E. globulus</i> | <i>B. pendula</i> |
|----------------------------|--------------------|-------------------|
| Rendimento, % ¹ | 32,0 | 30,5 |
| % Monossacarídeos totais | 13,6 | 28,4 |
| Xilose | 11,1 | 23,9 |
| Glucose | 1,3 | 1,6 |
| Outros | 1,2 | 2,9 |

1- lenhina isolada relativamente à lenhina total inicialmente na madeira

2.5.1.2 ISOLAMENTO POR ACIDÓLISE

O isolamento da lenhina de materiais lenhocelulósicos por acidólise suave utiliza a combinação de um bom solvente da lenhina, o dioxano, com condições levemente ácidas. A lenhina da madeira das cinco espécies foi isolada a partir da fracção 40-60 mesh das espécies respectivas extraídas com etanol/tolueno e sujeita a uma prévia extracção alcalina. A extracção alcalina tem como objectivo a remoção de compostos polifenólicos (nomeadamente taninos) difíceis de extrair com água ou solventes polares e que afectam a determinação de alguns parâmetros de caracterização da lenhina.

Extracção alcalina - A extracção alcalina da madeira foi realizada sob atmosfera de azoto com uma solução de NaOH a 0,3% durante 1h. A madeira extraída foi lavada com água destilada até pH neutro e seca à temperatura ambiente [205].

Isolamento da lenhina dioxano - O isolamento da lenhina por acidólise foi realizado segundo um método publicado [231], com algumas alterações descritas na literatura [194,205]. A acidólise da madeira e pastas foi efectuada por refluxo do material em solução dioxano/água, 9:1 (v/v) e 1,5% HCl em atmosfera de azoto. Foram realizadas duas extracções, a primeira de 40 minutos e a segunda de 30 minutos, com a solução

renovada após cada extracção e uma terceira extracção de 30 minutos com mistura dioxano:água (4:1). Após as extracções, o resíduo foi filtrado, lavado com mistura dioxano:água (9:1) e o filtrado e o extracto foram concentrados. A lenhina foi precipitada por adição do extracto concentrado a água destilada sob vigorosa agitação. O precipitado foi separado por centrifugação e lavado com água destilada até pH neutro. Por fim, foi lavado com éter etílico e de novo com água destilada. A lenhina dioxano isolada foi seca para quantificação gravimétrica e posteriores análises. Todas as lenhinas foram sujeitas a análise de monossacarídeos pelo método descrito para a caracterização sumária da madeira em 2.2.2. O teor total em açúcares das lenhinas dioxano está compreendido entre 1 e 5% (m/m)

2.5.2 HEMICELULOSES

2.5.2.1 ISOLAMENTO DAS HOLOCELULOSES

Com o objectivo de obter glucoronoxilanas das madeiras e pastas para caracterização estrutural isolaram-se primeiro as holoceluloses respectivas pelo método do ácido peracético. O ácido peracético foi preparado 2 dias antes da sua utilização a partir de peróxido de hidrogénio 30% e anidrido acético. O pH foi ajustado a 5 por adição de NaOH e a solução foi diluída até à concentração requerida. A concentração utilizada, bem como o tempo de tratamento a 80°C foi diferente para madeiras e pastas conforme indicado na TABELA 2.5. O conteúdo em lenhina residual de todas as holoceluloses das madeiras foi inferior a 2%. Na TABELA 2.6 é apresentado o rendimento dos isolamentos.

TABELA 2.5 - Condições de tratamento com ácido peracético para isolamento de holoceluloses

| Pastas | % CH ₃ COOOH | Tempo/min. |
|-----------------------------------|-------------------------|------------|
| 70 minutos ¹ | 14 | 10-15 |
| 120 minutos ¹ | 12 | 15 |
| 160 minutos ¹ | 12 | 5-10 |
| Pastas de referência ² | 10 | 5 |

1 - referem-se a pastas com diferentes tempos de cozimento (2ª série, conforme descrito na secção 2.3.1)

2 - refere-se a pastas com ik 16-19 (1ª série, conforme descrito na secção 2.3.1)

TABELA 2.6 - Rendimento dos isolamentos de holocelulose com ácido peracético (% m/m do material sem extractáveis em diclorometano)

| Pasta | <i>E. globulus</i> | <i>E. urograndis</i> | <i>B. pendula</i> | <i>E. grandis</i> | <i>A. mangium</i> |
|-----------------------------------|--------------------|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 70 minutos ¹ | 75,0 | 71,1 | 74,5 | - | - |
| 120 minutos ¹ | 92,0 | 91,2 | 82,0 | - | - |
| 160 minutos ¹ | 96,8 | 96,2 | 92,0 | - | - |
| Pastas de referência ² | 96,8 | 96,9 | 96,6 | 97,8 | 97,5 |

1 - referem-se a pastas com diferentes tempos de cozimento (2ª série, conforme descrito na secção 2.3.1)

2 - refere-se a pastas com ik 16-19 (1ª série, conforme descrito na secção 2.3.1)

2.5.2.2 ISOLAMENTO DAS HEMICELULOSES

Extracção alcalina

O isolamento da fracção hemicelulósica rica em glucuronoxilanas das pastas foi realizado conforme descrito em 2.2.2 para isolamento da hemicelulose A da madeira.

Extracção suave com dimetilsulfóxido (DMSO)

A hemicelulose isolada com recurso a esta metodologia (glucuronoxilana) foi extraída a partir da holocelulose (das madeiras e das pastas) obtida por deslenhificação com ácido peracético. As holoceluloses foram maceradas num moinho de bolas durante cerca de 2 horas. Em seguida suspendeu-se a holocelulose moída em DMSO, utilizando-se uma razão holocelulose:DMSO de 1:60. A extracção decorreu a 50°C durante cerca de 20 horas com agitação e em atmosfera de azoto. O filtrado foi acidificado com ácido fórmico e a glucuronoxilana foi precipitada em etanol/metanol (1:1). A precipitação completa foi atingida em cerca de 12 horas no frio. A glucuronoxilana foi isolada por centrifugação, lavada com metanol e seca sob pressão reduzida à temperatura ambiente. Os rendimentos em glucuronoxilanas isoladas por este método e pelo método de extracção alcalina são apresentados na TABELA 2.7.

TABELA 2.7 - Rendimento dos isolamentos de glucoronoxilanas obtidas por extracção com KOH (1) e por extracção suave com DMSO (2) (% m/m de xilanas¹ no material sem extractáveis em diclorometano)

| Amostra | <i>E. globulus</i> | | <i>E. urograndis</i> | | <i>B. pendula</i> | | <i>E. grandis</i> | | <i>A. mangium</i> | |
|---------------------|--------------------|----|----------------------|----|-------------------|----|-------------------|----|-------------------|----|
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| Madeira | 63 | 62 | 54 | 50 | 56 | 52 | 60 | 55 | 53 | 50 |
| Pasta 70 minutos | 60 | 45 | 54 | 47 | 56 | 49 | - | - | - | - |
| Pasta 120 minutos | 50 | 32 | 56 | 36 | 64 | 34 | - | - | - | - |
| Pasta 160 minutos | 52 | 26 | 47 | 28 | 69 | 30 | - | - | - | - |
| Pasta de referência | 52 | 26 | 51 | 22 | 61 | 25 | 52 | 25 | 50 | 20 |

1 – Determinado por análise de monossacarídeos

2.5.3 CELULOSES

As celulosas das madeiras iniciais, madeiras parcialmente deslenhificadas e pastas seleccionadas e de referência foram isoladas pelo método de Kürschner-Höffner descrito em 2.2.2. As pastas de referência foram tratadas apenas uma vez com a solução etanólica em alternativa às três adições desta solução, vulgarmente realizadas tratando-se de madeira ou madeira parcialmente deslenhificada. Após secagem à temperatura ambiente as celulosas de Kürschner-Höffner foram tratadas com uma solução diluída de ácido peracético (5%) por alguns minutos (3-5 minutos) segundo procedimento descrito para isolamento das holocelulosas. O objectivo deste tratamento foi completar a deslenhificação e obter celulosas com teor de lenhina inferior a 1%. Os rendimentos finais de celulose são apresentados na TABELA 2.8.

TABELA 2.8 - Rendimento das celulosas isoladas pelo método de Kürschner-Höffner e subsequentemente tratadas com ácido peracético (% m/m material sem extractáveis)

| Amostra | <i>E. globulus</i> | <i>E. urograndis</i> | <i>B. pendula</i> | <i>E. grandis</i> | <i>A. mangium</i> |
|----------------------|--------------------|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Madeiras | 54,0 | 53,5 | 45,2 | 50,2 | 51,0 |
| Pasta 70 minutos | 60,1 | 57,0 | 53,2 | - | - |
| Pasta 120 minutos | 72,9 | 75,3 | 65,0 | - | - |
| Pasta 160 minutos | 74,3 | 80,1 | 68,2 | - | - |
| Pastas de referência | 74,3 | 79,9 | 71,4 | 79,7 | 82,3 |

2.6 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPONENTES MACROMOLECULARES DAS MADEIRAS E PASTAS

2.6.1 LENHINAS

2.6.1.1 ANÁLISE PRELIMINAR DAS LENHINAS

A análise de monossacarídeos neutros nas lenhinas, cujos valores foram apresentados em 2.5.1, teve como objectivo conhecer o grau de contaminação das amostras com outros componentes da parede celular que não lenhina e decidir quanto ao melhor método de isolamento. Tendo sido adoptado o método de acidólise suave para o isolamento de todas as lenhinas pelo superior rendimento e menor contaminação com açúcares, determinaram-se então o teor em cinzas e grupos metoxilo e realizou-se análise elementar.

Cinzas - quantificação gravimétrica após calcinação a temperatura de 550°C durante 2 horas.

Grupos metoxilo - A percentagem de grupos metoxilo foi determinada por análise quantitativa do iodeto de metilo formado por reacção dos grupos metoxilo com HI segundo o método TAPPI T 200 su-72 (baseado no método de Zeisel modificado [232]) introduzindo-se algumas alterações. A optimização foi realizada primeiro com vanilina e, numa segunda fase, com amostras bem caracterizadas de lenhina e de percentagem de metoxilos conhecida. Adicionaram-se sequencialmente 0.5g de fenol, 1g (± 0.05) de KI e 2 ml de H₃PO₄ 85% a cerca de 20 mg de lenhina num balão de 50 mL. O iodeto de metilo foi gerado, a partir da amostra, a 145°C durante 40 minutos e arrastado para uma solução de Br₂ por uma corrente de azoto de fluxo controlado e através de um condensador com fluxo de água aquecida a 50°C. O Br₂ foi retirado do sistema de recolha e arrastado com uma solução de acetato de sódio. Após adição cuidadosa de ácido fórmico (4%), ácido sulfúrico (10%) e KI (10%), o iodato de metilo formado foi titulado com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,1 M. Foram realizadas entre 3 a 6 determinações para cada amostra.

Análise elementar - A análise elementar foi realizada num aparelho Leco, CHNS-932.

2.6.1.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

A caracterização estrutural das lenhinas foi realizada por oxidação com permanganato, espectroscopia RMN de ^1H e RMN de ^{13}C e cromatografia de permeação em gel (GPC).

2.6.1.2.1 OXIDAÇÃO COM PERMANGANATO

Este método de degradação química envolve quatro etapas. A primeira é a alquilação (metilação ou etilação) de todos os grupos fenólicos livres, protegendo a estrutura fenólica de posterior oxidação. A degradação da cadeia lateral da unidade fenilpropano da lenhina e outras eventuais estruturas fenólicas presentes é realizada com permanganato em meio alcalino, obtendo-se além de ácidos carboxílicos, ácidos fenilglioxílicos [233]. Os novos grupos fenólicos gerados em meio alcalino durante a etapa de oxidação são degradados [234]. Para conversão de todos os produtos de degradação intermediários em ácidos carboxílicos, é introduzida uma segunda etapa de oxidação utilizando peróxido de hidrogénio sob condições suaves. A última etapa é a metilação com diazometano para obtenção de derivados adequados para a separação por GC [233].

A oxidação com permanganato foi realizada com algumas alterações ao método descrito por Gellerstedt [233]. A amostra de lenhina (40 a 50 mg) foi dissolvida em 10 mL de uma mistura de metanol, 1,2-dimetoxietano e água (35:35:30 v/v) sob atmosfera de azoto (mantida durante toda a etapa de etilação). Adicionou-se dietilsulfato (3 mL) e, durante cerca de 12-24 horas, o pH da mistura foi mantido entre 11 e 13 por adições sucessivas de KOH a 15%. A reacção terminou por adição de H_3PO_4 até pH 3 e a mistura foi neutralizada com KOH. Por fim, foi concentrada por evaporação, dissolvida em álcool t-butilico:água (3:1 v/v) e evaporada até à secura.

A amostra etilada foi re-dissolvida em álcool t-butilico:água (3:1 v/v) (40 mL) e a oxidação com permanganato foi conduzida conforme proposto por Gellerstedt [233]: adicionaram-se sequencialmente 40 mL de NaOH 0,5 M, 100 mL de NaIO_4 0,06 M e 20 mL de KMnO_4 0,03 M; a mistura foi aquecida e mantida à temperatura de 82°C durante 6 horas. Durante este período, para assegurar uma concentração constante de permanganato na mistura, adicionou-se NaIO_4 (1,28 g) e KMnO_4 (0,20 g) sólidos sempre que a mistura

evidenciou perda da cor púrpura. A reacção de oxidação foi interrompida por adição de 10 mL de etanol. Depois de arrefecer, a suspensão foi filtrada da mistura por um cadinho de vidro sinterizado nº 4 contendo sílica 30-70 mesh e lavado com NaHCO_3 a 1%. Após ajustamento do pH do filtrado até 6.2 evaporou-se até o volume final de 100 mL.

A etapa de oxidação com peróxido de hidrogénio foi realizada a 50°C durante 10 minutos após adição à mistura anterior de 0,25 mL de DTPA a 0,3% e pH 7, 20 mL de álcool t-butilico:água (1:1), 0,9 mg de Na_2CO_3 seco e por fim 5 mL de H_2O_2 a 30%. Após 10 minutos a reacção foi interrompida com a adição de MnO_2 (100 mg). Após cerca de 2 h a mistura foi filtrada através de um cadinho de vidro sinterizado nº 4 e o pH do filtrado foi ajustado até 2 por adição de H_2SO_4 9 M. Realizaram-se duas extracções com 100 mL e uma com 50 mL de diclorometano:acetona (7:3). As fases orgânicas combinadas foram secas com Na_2SO_4 anidro e evaporadas até aproximadamente 1 mL.

A mistura de ácidos carboxílicos foi diluída com 5 mL de metanol e 15 mL de éter etílico. A esterificação dos ácidos carboxílicos foi efectuada com diazometano gerado a partir de N-metil-N-nitroso-*p*-toluenosulfonamida (DIAZALD) em meio alcalino e arrastado para a mistura através de uma corrente de azoto. Após evaporação do solvente o resíduo foi dissolvido em éter etílico e a amostra foi purificada por filtração através de uma pequena coluna de sílica de granulometria superior a 35 mesh. O piromelato de metilo foi preparado por metilação com diazometano do ácido piromelítico e utilizado como padrão interno.

A quantificação dos produtos foi efectuada num cromatógrafo de gás Varian 3350, equipado com coluna capilar DB-5 J&W, (30m x 0,25 mm i.d., com 0,15 µm de espessura de filme) e detector FID, utilizando H_2 como gás de arraste (60 cm/s), com o seguinte programa de temperatura: temperatura do injector - 230°C, temperatura inicial da coluna - 150°C, gradiente de temperatura - 5°C/min., temperatura final da coluna e temperatura do detector - 270°C. A identificação dos produtos foi realizada por GC-MS num cromatógrafo Trace Gas Chromatograph 2000 Series equipado com um espectrómetro de massa Finnigan Trace MS, usando hélio como gás de arraste (35 cm/s), utilizando a mesma coluna e programa de temperatura usados na quantificação.

2.6.1.2.2 ESPECTROSCOPIA DE RMN

Os espectros de RMN de ^1H das lenhinas acetiladas foram registados num espectrómetro de RMN FT BRUKER AMX 300 à temperatura ambiente. A lenhina acetilada foi dissolvida em clorofórmio- d_1 (numa concentração de aproximadamente 5%) contendo TMS como referência interna. O número de pulsos de 90° aplicados foi de 200 a 250 com duração de 12 μs e um intervalo entre pulsos de 2 s.

Acetilação da lenhina. A cerca de 20 mg de lenhina adicionaram-se 0,1 mL de anidrido acético/piridina (4,7:4,0 v/v) e a mistura foi mantida a 42°C durante 24 horas. Adicionou-se 1 mL de metanol e 8 mL de diclorometano e, após 30 minutos, adicionaram-se 5 mL de HCl 7% removendo-se em seguida a fase aquosa. Esta lavagem com solução de ácido clorídrico foi realizada mais duas vezes e foi seguida de lavagem com água. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e evaporada até à secura.

Os espectros de RMN de ^{13}C quantitativo foram obtidos usando o mesmo espectrómetro operando na frequência de carbono de 75.2 MHz. As amostras de lenhina foram dissolvidas em DMSO- d_6 (concentração aproximada de 25%), colocadas em tubos de 10 mm de diâmetro. Os espectros foram adquiridos a 318 K usando TMS como referência interna e com pulsos de 90° em intervalos de 12 s e 14000 scans.

2.6.1.2.3 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL

A análise por GPC foi realizada num aparelho PL-GPC 110 system (Polymer Laboratories Ltd., U.K.) equipado com uma pré-coluna Plgel 10 μm e uma coluna Plgel 10 μm MIXED D 300x7,5 mm e detector de índice de refração. O sistema de injeção e as colunas foram mantidos a 70°C . As soluções de lenhina (4%) foram preparadas imediatamente antes da análise por dissolução em DMF contendo 0,5% LiCl. O fluxo de eluente (0,5% LiCl em DMF) foi de 0,9 ml/min. A calibração foi realizada utilizando amostras de lenhina cujo peso molecular médio foi previamente determinada por ESI-MS [235].

2.6.2 HEMICELULOSES

2.6.2.1 ANÁLISE PRELIMINAR DAS HEMICELULOSES

Todas as hemiceluloses isoladas foram analisadas em termos de composição em monossacarídeos e cinzas. Os monossacarídeos neutros foram determinados pelo método descrito em 2.2.2 e a percentagem de cinzas nas hemiceluloses foi determinada gravimetricamente por calcinação em mufla a uma temperatura de 650°C durante 90 minutos.

2.6.2.2 ANÁLISE ESTRUTURAL

2.6.2.2.1 ANÁLISE POR METILAÇÃO PARCIAL

As xilanas das madeiras isoladas com solução de KOH foram submetidas a metilação para análise de ligações com base no método de Ciucanu e Kerek [236] e Isogai, Ishizo e Nakano [237] com algumas modificações: a amostra seca (2-3 mg) foi suspensa em 2 mL de DMSO e sujeita a ultra-sons e aquecimento em atmosfera de N₂. Para ionizar os grupos hidroxilo, a solução de xilana em DMSO foi tratada com NaOH em pó (100 mg) e sujeita a ultra-sons. Em seguida, adicionou-se cerca de 1 mL de CH₃I e deixou-se sob agitação durante cerca de 5h. De seguida, adicionaram-se 7,5 mL de água e neutralizou-se com solução 0,2 M de H₂SO₄. A mistura foi purificada por diálise contra água durante 3 dias. Depois de seca por liofilização cada amostra foi de novo sujeita ao processo de metilação. Em seguida, o produto metilado foi tratado para redução dos ácidos urónicos [223]: a amostra foi suspensa em THF seco e adicionou-se LiAlD₄ (10 mg) em THF seco (1 mL) deixando-se reagir durante 4 horas a 65°C. A hidrólise foi realizada com HCOOH 90% a 105°C durante 1,5h seguido de tratamento durante 6 horas com H₂SO₄ 0,15 M a 105°C. A derivatização das unidades de açúcar parcialmente metiladas foi realizada segundo o método utilizado para análise de açúcares neutros. Os produtos da metilação foram separados e identificados por GC-MS num cromatógrafo de gás Trace 2000 Series equipado com um espectrómetro Finnigan Trace MS, usando hélio como gás de arraste (35 cm/s) e uma coluna capilar DB-1 J&W (30m x 0,32 mm i.d., com 0,25

µm de espessura de filme). As condições foram as seguintes: temperatura da coluna 125-225°C, 2°C/min; temperatura do injector - 230°C; temperatura do detector - 250°C.

2.6.2.2.2 ESPECTROSCOPIA DE RMN

As xilanas isoladas pelo método de extracção em DMSO foram dissolvidas em D₂O e o espectro foi adquirido a 60°C num espectrómetro Bruker AMX 300 a 300.13 MHz utilizando as seguintes condições: tempo de relaxação 10.2 µs, pulso de 90°, 400 scans e intervalos de 12s entre os scans. Os desvios químicos foram referenciados relativamente ao 3-(trimetilsilil)propionato-*d*₄ de sódio (δ 0.00).

2.6.2.2.3 CROMATOGRAFIA DE PERMEACÃO EM GEL

A xilana isolada por extracção com DMSO foi dissolvida num pequeno volume de solução de LiCl (10% LiCl em *N,N*-dimetilacetamida) a 70-80°C e posteriormente diluída com *N,N*-dimetilacetamida até uma concentração em xilana de cerca de 4 mg/mL. A análise por GPC foi realizada em duas colunas PLgel 10 µm MIXED B 300x7.5 mm num aparelho PL-GPC 110 system (Polymer Laboratories Ltd., U.K.) e detector de índice de refacção. As colunas, sistema de injeção e detector foram mantidos a 70°C durante a análise. A velocidade de fluxo do eluente (solução de LiCl 0.1 M em *N,N*-dimetilacetamida) foi 0.9 mL/min. A coluna analítica foi calibrada com polímeros standard (pullulan, Polymer Laboratories) no intervalo de 0.8-100 kDa.

2.6.2.2.4 ANÁLISE DA XILANA DE *E. globulus* POR LEX/SEC-ESI/MS

Hidrólise ácida e fraccionamento por LEX/SEC

A xilana de *E. globulus* isolada pelo método de extracção em DMSO (30 mg) foi tratada com ácido trifluoroacético (TFA, 50 mM) a 100°C durante 1 hora. Os xilooligosacarídeos (XOS) foram separados por LEX/SEC num cromatógrafo de HPLC semi-preparativo Knauer usando uma coluna Shodex sugar KS 2002 (300 mm x 20 mm) e como eluente uma solução de pH 5,8 preparada com água ultra-pura sendo o pH ajustado com

solução diluída de H₂SO₄ (HPLC grade) com velocidade de fluxo de 2.80 mL/min. O volume de amostra injectado foi 500 µL. O perfil de eluição foi monitorizado usando um detector de índice de refração Knauer K-2401 (RI).

Análise por Espectrometria de Massa com Ionização por Electrospray (ESI-MS)

As fracções de hidrolisado separadas por LEX/SEC foram analisadas por espectrometria de massa com ionização por electrospray no modo positivo num espectrómetro de massa Q-TOF2 da Micromass (Manchester, UK). Cada espectro foi obtido por acumulação de dados durante 1-2 minutos. Nas experiências de MS, a resolução do TOF foi programada para aproximadamente 8.000.

Os XOS foram secos em centrífuga de vácuo (Vacuum Speed) e, imediatamente antes da análise, foram dissolvidos em 200 µL de uma mistura de metanol:água:ácido fórmico na proporção 50:49:1. As amostras foram introduzidas na fonte de electrospray a uma velocidade de fluxo de 10 µL/min. A voltagem do cone foi programada para 35 V e a voltagem de capilar foi mantida a 3 kV. A temperatura da fonte foi 80°C e a temperatura de dessolvatação foi 150°C. Foram adquiridos os espectros MS/MS de alguns iões utilizando Ar como gás de colisão e energia de colisão entre 25 e 45 V.

2.6.3 CELULOSES

2.6.3.1 ANÁLISE PRELIMINAR DAS CELULOSES

As celulosas das madeiras, madeiras parcialmente deslenhificadas e pastas foram isoladas segundo o método descrito em 2.5.3 e, como foi referido, a percentagem de lenhina nos materiais obtidos é negligenciável. A percentagem de monossacarídeos foi determinada para cada amostra (segundo a metodologia descrita para a caracterização das madeiras) verificando-se uma reduzida percentagem de contaminação com hemicelulosas (cerca de 1-3% m/m em xilose).

2.6.3.1 CRISTALOGRAFIA DE RAIOS X

Para análise por cristalografia de raios x foram preparadas amostras prensadas de celulose e os difractogramas foram adquiridos em equipamento X'Pert Philips MPD com emissão de $\text{CuK}\alpha$ usando filtro de níquel para radiação de 0,154 nm. A velocidade de varrimento foi 0,02°/scan e 2θ no intervalo de 2-40°. Os difractogramas foram tratados para obtenção dos dados necessários ao cálculo dos parâmetros do cristalito. O grau de cristalinidade foi determinado conforme descrito na literatura [238].

3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MADEIRAS

3.1.1 ESTRUTURA MICROSCÓPICA DA MADEIRA

O objectivo principal desta secção é estabelecer as diferenças morfológicas mais relevantes entre as madeiras de *E. globulus*, *E. urograndis*, *B. pendula*, *E. grandis* e *A. mangium*, particularmente aquelas que podem afectar os fenómenos de transferência de massa no processamento químico da madeira e, posteriormente, inferir acerca da influência destas diferenças no comportamento das madeiras durante o cozimento kraft. Não se pretende, por isso, a descrição e caracterização exaustiva dos aspectos morfológicos das madeiras pelo que as observações e medições realizadas são orientadas exclusivamente para o objectivo proposto.

Foram realizados cortes histológicos dos lenhos das cinco espécies de madeiras e procedeu-se à determinação das características dos vasos (número, espessura e diâmetro no sentido radial) para as duas posições de cortes: uma das posições correspondente ao lenho do alburno e a outra correspondente ao lenho do cerne. Foi dado particular ênfase ao elemento morfológico vaso pela sua importância no processo de cozimento como elemento promotor da penetração do licor no interior das aparas. Nesta secção são ainda apresentados dados relativos ao interior dos vasos, particularmente no que se refere às pontuações (tipo e abundância), conforme foi possível visualizar por microscopia electrónica de varrimento (SEM). Por último, é realizada a análise qualitativa e comparativa da distribuição dos poros nas cinco madeiras por porosimetria de mercúrio.

3.1.1.1 OBSERVAÇÕES GERAIS DOS CORTES HISTOLÓGICOS

As FIGURAS I.1, I.2 e I.3 apresentadas no anexo I mostram os cortes dos três planos

principais nos quais a madeira é normalmente estudada: transversal, longitudinal e radial respectivamente. As imagens dos cortes histológicos correspondem ao lenho de alburno. A secção recta de todas as células do lenho (fibras, vasos, parênquima axial e parênquima radial ou raios) é visualizada no corte transversal (FIGURA I.1). Nos cortes longitudinal (FIGURA I.2) e radial (FIGURA I.3) é possível identificar as células alinhadas axialmente em toda a sua extensão: o corte longitudinal expõe o interior das fibras e vasos pelo corte vertical destes elementos e os raios em corte transversal, enquanto que o corte radial mostra os raios como feixes horizontais.

No corte transversal (FIGURA I.1) observa-se que os vasos se encontram aleatoriamente distribuídos não sendo evidentes diferenças de tamanho entre madeira de Primavera e de Outono (a transição não é mostrada), pelo que a porosidade das cinco espécies é classificada como difusa. No caso do lenho das espécies de *Eucalyptus* observa-se de um modo geral o agrupamento de vasos (mais notório nos casos do *E. globulus* e *E. urograndis*), enquanto que no caso do lenho de *A. mangium* estes estão francamente dispersos. No caso da *B. pendula* alguns vasos encontram-se separados por uma parede fina, em conjuntos de 2 a 6 elementos. O corte longitudinal (FIGURA I.2) permite verificar que os lenhos das cinco espécies são constituídos por raios estreitos e numerosos com a largura de uma só célula (unisseriados) com excepção da *B. pendula* em que surgem frequentemente raios bisseriados. O corte radial (FIGURA I.3) expõe os feixes de células de parênquima (raios) dispostas perpendicularmente em relação aos vasos e fibras. No caso da espécie *A. mangium*, em todos os cortes radiais realizados, verificou-se a presença de material incluso nestas células, facto que não é visível nas outras espécies. Por observação simples dos dois cortes (alburno e cerne) realizados a cada madeira não foi possível verificar diferenças significativas entre as características destes lenhos na mesma árvore, nem foi observada a presença de tiloses, característica da perda de funções dos vasos.

3.1.1.2 CARACTERIZAÇÃO BIOMÉTRICA DOS VASOS

O diâmetro dos vasos (no sentido radial) foi medido nas cinco réplicas de cada corte histológico e para o lenho do alburno e lenho do cerne. A FIGURA 3.1 mostra, para cada espécie e para cada lenho, o histograma do diâmetro dos vasos.

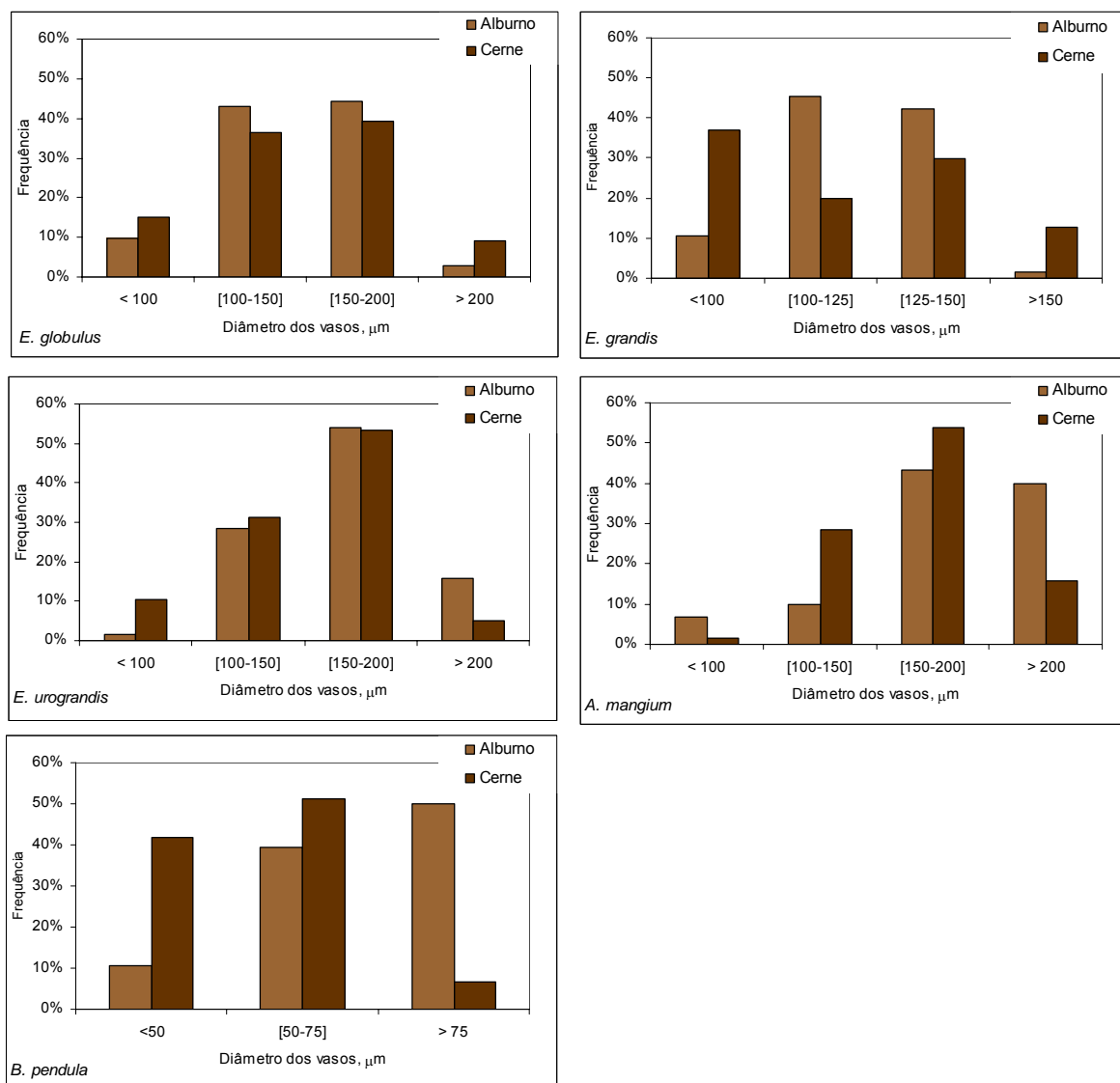


FIGURA 3.1 - Histogramas dos diâmetros dos vasos dos lenhos do albarno e do cerne das madeiras

De um modo geral, há uma maior frequência de diâmetros maiores dos vasos no lenho do albarno do que no lenho do cerne. A diferença entre os dois lenhos é pouco significativa nos casos do *E. globulus* e *E. urograndis* mas maior no caso da *B. pendula*, o que se traduz nos valores médios do diâmetro dos vasos encontrados (TABELA 3.1). A análise dos histogramas permite ainda verificar que a presença de vasos de maiores dimensões (entre 150 a 200 μm) é mais frequente nas madeiras de *E. urograndis* e *A. mangium*, seguido da madeira de *E. globulus*. A *A. mangium* é a espécie com maior número de vasos de dimensões acima de 200 μm . A distribuição do diâmetro dos vasos é mais restrita no

caso do *E. grandis* em que, no caso da madeira do alburno, cerca de 80% dos vasos apresentam um diâmetro entre 100 e 150 μm . A madeira de *B. pendula* destaca-se das outras espécies pelo diâmetro consideravelmente inferior dos vasos. Os valores médios obtidos dos parâmetros biométricos analisados são apresentados na TABELA 3.1.

TABELA 3.1 - Caracterização biométrica dos vasos das madeiras

| Parâmetro | <i>E. globulus</i> | | <i>E. urograndis</i> | | <i>B. pendula</i> | | <i>E. grandis</i> | | <i>A. mangium</i> | |
|---|--------------------|-----|----------------------|-----|-------------------|----|-------------------|-----|-------------------|-----|
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| Diâmetro médio dos vasos, μm | 150 | 147 | 165 | 152 | 71 | 53 | 122 | 114 | 181 | 149 |
| Nº vasos/ mm^2 | 7 | 9 | 11 | 12 | 58 | 80 | 14 | 11 | 5 | 4 |

1 - madeira do alburno; 2 - madeira do cerne;

O lenho de alburno da madeira *A. mangium* apresenta o maior diâmetro médio de vaso, seguido pelo lenho do *E. urograndis* que, entre os três eucaliptos, é o que possui o maior diâmetro médio de vaso. Entre todas as espécies, a *B. pendula* destaca-se pelo baixo diâmetro médio de vaso, que atinge cerca de metade do valor das outras espécies.

O número de vasos por unidade de área varia significativamente quando se comparam os valores médios dos lenhos dos eucaliptos e dos lenhos de *A. mangium* e *B. pendula*. O número de vasos é muito elevado no caso da *B. pendula* (cerca de 5-6 vezes maior do que no lenho das espécies de *Eucalyptus* e cerca de 10 vezes maior do que no caso da *A. mangium*) e existe uma diferença significativa entre os lenhos do alburno e cerne; nas outras madeiras a diferença entre os dois lenhos não é significativa, tal como tinha sido anteriormente referido.

Considerando-se que a madeira de folhosas de crescimento rápido é constituída apenas por uma pequena fracção de madeira de cerne e que, por outro lado, não foram encontradas, de um modo geral, diferenças significativas entre os dois lenhos ao nível das características biométricas dos vasos, doravante serão considerados apenas os dados referentes à madeira de alburno. Assim, a percentagem de área ocupada pelos vasos num corte transversal e, representada na FIGURA 3.2, foi determinada apenas no lenho do alburno.

A área ocupada pelos vasos é maior no caso do *E. urograndis*, tal como seria de prever pelo elevado diâmetro médio e abundância de vasos por unidade de área. A *B. pendula*, apesar do pequeno diâmetro de vaso, apresenta uma densidade de vasos muito

elevada, pelo que a área ocupada por estes supera os valores encontrados para o *E. globulus*, *E. grandis* e *A. mangium*. O *E. globulus* e a *A. mangium* são as espécies cujo lenho apresenta a menor área ocupada pelos vasos.

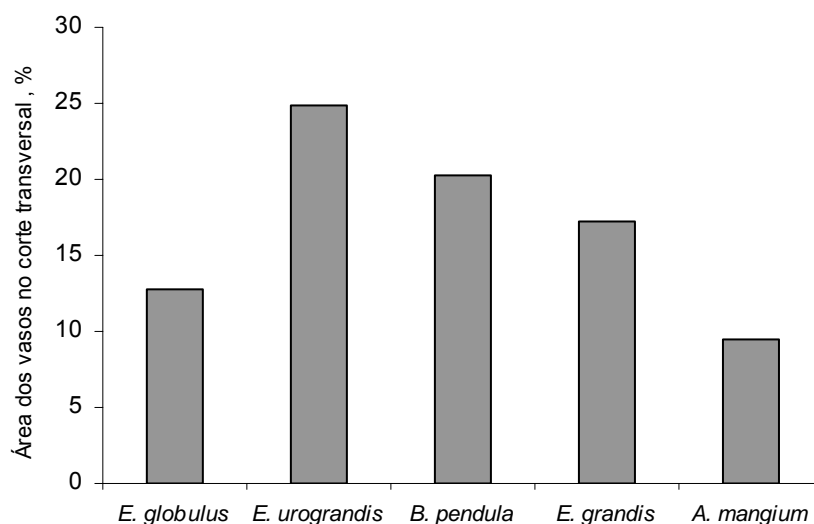


FIGURA 3.2 - Área ocupada pelos vasos no corte transversal no lenho do alburno das madeiras

As diferenças até agora observadas entre os lenhos das cinco espécies de madeiras podem ser consideradas significativas, não só entre os eucaliptos e a *B. pendula* e *A. mangium*, mas também entre espécies de eucalipto. A área relativa dos vasos no corte transversal, que traduz em simultâneo o diâmetro e abundância dos vasos, fornece informação acerca da permeabilidade da madeira e, relaciona-se possivelmente, com a maior ou menor facilidade de impregnação da madeira com licor branco e com a facilidade de difusão dos reagentes e produtos ao longo do cozimento. No entanto, além das características biométricas dos vasos, parece também pertinente para os objectivos em causa, o conhecimento da estrutura da parede dos vasos, já que o licor após penetrar no lúmen destes, encaminha-se para as células adjacentes provavelmente através das pontuações [22].

3.1.1.3 OBSERVAÇÕES GERAIS DA PAREDE DOS VASOS POR SEM

A partir dos provetes de madeira foram realizadas observações por microscopia electrónica de varrimento com o objectivo de observar as pontuações das paredes dos

vasos. A visão geral do interior dos vasos no corte transversal é apresentada em anexo (Anexo II, FIGURA II.1). Na imagem do *E. globulus* é visível a presença de pontuações de dois tipos: pontuações largas e pontuações mais pequenas, aparentemente ocluídas. As pontuações mais largas, pelas observações realizadas, parecem surgir em agrupamentos, geralmente nas imediações de feixes de células raio (malhas) pelo que se sugere que promovem a ligação entre vasos e esse tipo de células (FIGURA II.2.I). Estas pontuações são simples e são designadas como pontuações de campo de cruzamento [239]. Na FIGURA II.2.II é visível a presença de uma membrana sem qualquer abertura. A membrana das pontuações é uma camada intercelular fina, composta por parede primária e, no caso do lenho do alburno, não é lenhificada sendo, por isso, permeável [22,25]. Na FIGURA II.1, no caso do *E. grandis*, apenas são visíveis algumas pontuações, aparentemente ocluídas, enquanto que na imagem do *E. urograndis* são visíveis apenas as pontuações entre vasos e raios. Apesar da qualidade das imagens do interior dos vasos das madeiras de *E. urograndis* e *E. grandis* não permitir a distinção entre os dois tipos de pontuação, foi identificada a presença de ambos nas observações directas realizadas. A FIGURA II.3 mostra em detalhe as pontuações providas de membrana para a espécie *E. grandis*, semelhante também às existentes no *E. urograndis* e *E. globulus*. Nestas imagens são também visíveis (em segundo plano) as pontuações ocluídas. As pontuações possuem um diâmetro entre 5 a 8 μm no caso do *E. globulus* e *E. grandis* e entre 4 a 5 μm no caso do *E. urograndis*. As FIGURAS II.4 e II.5 mostram, para as três espécies de *Eucalyptus*, as pontuações ocluídas por material da parede celular. Estas oclusões podem constituir um impedimento ao movimento de fluidos entre células adjacentes [22].

Na imagem do vaso de *B. pendula* (FIGURA II.1) é visível a parede de separação entre dois vasos e a elevada frequência de pontuações. Esta espécie possui grutas que fazem a ligação entre duas ou mais pontuações; não foram detectadas oclusões como no caso dos eucaliptos. O diâmetro das pontuações varia entre cerca de 3 a 5 μm . A parede dos vasos da *A. mangium* apresenta uma estrutura semelhante apesar de, aparentemente, a abundância das pontuações não ser tão elevada. O diâmetro médio das pontuações desta espécie é cerca de 7 μm . Na FIGURA II.6 apresenta-se em pormenor a parede dos vasos destas duas espécies. Não foram detectadas pontuações ocluídas. Há ainda a destacar o facto de os vasos de *B. pendula* possuírem placa de perfuração do tipo escalariforme, o que é uma característica típica desta espécie [239], ao contrário das outras espécies estudadas em que

as placas de perfuração são simples. A placa do tipo escalariforme distingue-se da simples pela presença de aberturas paralelas na extremidade do elemento de vaso como demonstra a FIGURA II.7.

3.1.2.4 POROSIDADE DAS MADEIRAS

A análise por porosimetria de mercúrio das madeiras de *E. globulus*, *E. urograndis*, *B. pendula*, *E. grandis* e *A. mangium* no contexto do presente trabalho teve como principal objectivo a comparação da distribuição do tamanho de poros na madeira das cinco espécies. A principal dificuldade de aplicação deste método para uma análise mais detalhada da porosidade da madeira residuiu no facto de ser encontrada uma grande variabilidade de resultados entre réplicas de amostras optando-se, por isso, por uma análise de natureza mais qualitativa.

A porosidade é definida como a razão entre o volume de espaços vazios (lúmen de vasos e fibras e pontuações das paredes celulares) e o volume total ocupado pela madeira [240,241], sendo um dos factores que determinantes da penetração do licor de cozimento na madeira [22]. A técnica de intrusão de mercúrio tem como limitação o facto de assumir que os poros da madeira são capilares cilíndricos.

Da análise por porosimetria de mercúrio obtêm-se curvas de intrusão e extrusão, ou seja, as curvas correspondentes ao volume cumulativo de mercúrio que entra nos poros para sucessivos incrementos de pressão e ao volume de mercúrio que sai dos poros para sucessivos decréscimos de pressão. A informação pode ser analisada a partir destas curvas, mas frequentemente os dados são mais facilmente interpretados a partir da correspondente curva de intrusão logarítmica diferencial [240,242].

As curvas diferenciais de todas as madeiras (FIGURA 3.3) apresentam um pico máximo no intervalo de diâmetros maiores, podendo ser atribuído ao volume intrudido nos vasos. Dentro deste intervalo, a madeira de *B. pendula* apresenta um pico na gama de diâmetros menores que as restantes madeiras. A *A. mangium* apresenta também um pico na mesma gama de diâmetros que o *E. globulus* e *E. urograndis*, enquanto que o *E. grandis* apresenta uma distribuição de poros mais larga nesta região, cujo pico não é facilmente definível.

Nas curvas diferenciais das cinco espécies são também visíveis picos na gama de

diâmetros entre 2 a 12 μm , os quais podem ser atribuídos às pontuações dos vasos cujo diâmetro, estimado por imagens de SEM, possui a mesma ordem de grandeza. Neste caso, as oclusões e a membrana detectadas nas pontuações dos vasos podem fazer aumentar ligeiramente a pressão de intrusão e, conseqüentemente, afectar o diâmetro estimado das pontuações, tornando-o mais baixo. O volume de mercúrio intrudido nesta gama de diâmetros, que não é particularmente elevado, parece corresponder ao enchimento de toda a cavidade entre dois pares de pontuações.

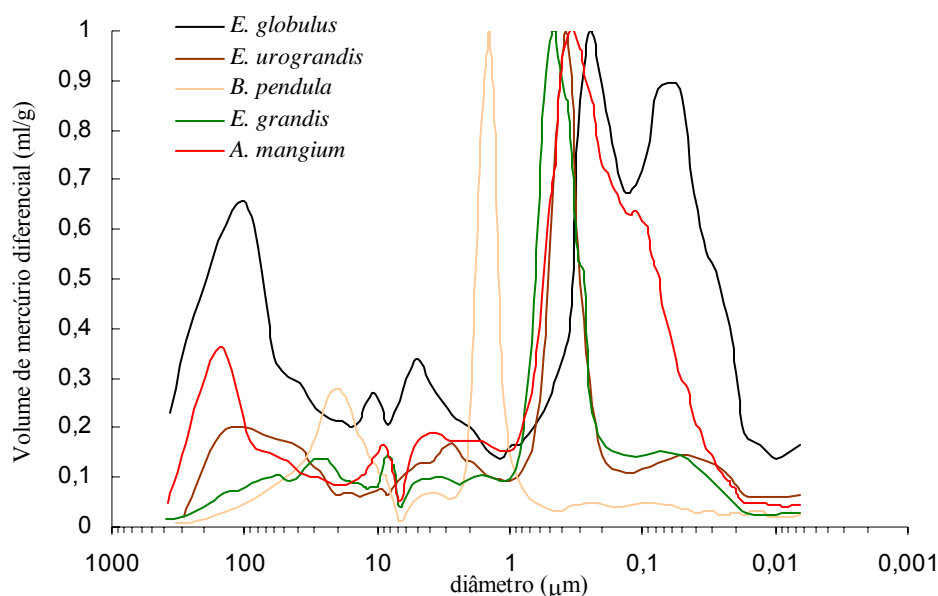


FIGURA 3.3 - Curvas de intrusão logarítmica diferencial das madeiras

Na gama de diâmetros menores surgem dois picos máximos no caso do *E. globulus*, à semelhança do que foi encontrado para a mesma espécie num trabalho precedente envolvendo a mesma técnica [240,242,243]. Segundo os autores, o primeiro pico corresponde (pelo valor estimado no máximo de volume intrudido) às pontuações existentes entre fibras. Acrescente-se que, também neste caso, a membrana existente nas pontuações pode fazer aumentar a pressão requerida e reduzir o diâmetro estimado do poro. De facto, segundo a bibliografia, o diâmetro da abertura do poro entre fibras no caso do *E. globulus* é cerca de 0,6 μm [22] e o pico máximo na curva diferencial está entre 0,15 e 0,3 μm . Nas outras madeiras, é observado o mesmo pico, apesar de desviado para valores ligeiramente maiores de diâmetro, com excepção da *B. pendula* cujo pico máximo surge

para uma gama de diâmetros relativamente maiores (1-2 μm). Este resultado sugere que, para um mesmo volume de mercúrio intrudido, foi requerida uma pressão menor de mercúrio do que no caso das madeiras das espécies de *Eucalyptus* e *A. mangium*. Este facto pode estar relacionado com o tamanho das pontuações entre fibras (não observadas por SEM) ou com a elevada densidade de vasos que esta espécie apresenta. Este último factor pode contribuir para uma menor pressão necessária para fazer intrudir o mercúrio nas fibras através das pontuações entre vasos e fibras. O segundo pico visível na curva diferencial de intrusão do *E. globulus* apresenta o máximo a cerca de 0,06 μm e parece ser típico desta espécie, pois foi também detectado no trabalho anteriormente referido relativo ao *E. globulus* envolvendo a mesma técnica [240,242,243], não tendo sido encontrado o mesmo padrão de intrusão de mercúrio nas outras madeiras. A presença deste pico permanece por esclarecer, não podendo ser excluída a hipótese de ocorrer destruição das paredes celulares e, conseqüentemente, dever-se ao aparecimento de uma porosidade complementar, tal como foi já sugerido por outros autores [242]. Há a considerar ainda a limitação desta técnica, assentando no pressuposto de que os poros possuem geometria cilíndrica, o que pode afectar não só o valor estimado do diâmetro desta porosidade como de toda análise realizada.

3.1.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS MADEIRAS

O conhecimento da composição química das madeiras utilizadas neste trabalho (*E. globulus*, *E. urograndis*, *B. pendula*, *E. grandis* e *A. mangium*) foi o ponto de partida para um melhor conhecimento das cinco espécies, já que a informação referente à composição química de cada uma delas na literatura é dispersa e baseada em metodologias de análise diferentes, havendo igualmente uma variabilidade significativa associada às condições de crescimento da árvore. A análise química foi realizada sobre a fracção 40-60 mesh resultante da moagem e crivagem das estilhas, após extracção com etanol/tolueno. A TABELA 3.2 resume os resultados da caracterização química das cinco espécies de madeira.

Com o objectivo de quantificar selectivamente compostos de baixo peso molecular com diferentes polaridades, foram realizadas extracções consecutivas das madeiras com diclorometano e metanol/água. A extracção em etanol/tolueno foi realizada na madeira sem qualquer extracção prévia. A madeira de *E. globulus* apresenta uma percentagem baixa de

extractáveis nos três solventes utilizados, sendo o que contém menor quantidade de compostos de baixo peso molecular solúveis em etanol/tolueno e diclorometano. Por outro lado, a madeira de *A. mangium* destaca-se pela elevada percentagem de extractáveis. O teor de extractáveis em etanol/tolueno desta madeira é cerca do dobro do obtido para as outras madeiras, cujos valores estão compreendidos entre 1,72% (*E. globulus*) e 2,24% (*B. pendula*). A percentagem de extractáveis em diclorometano na madeira de *A. mangium* é cerca de quatro a cinco vezes superior à obtida nas madeiras de *Eucalyptus*, mas similar à encontrada na *B. pendula*. Em relação aos extractáveis de maior polaridade (extração com metanol/água), ocorre uma maior variação entre as espécies, mesmo dentro do género *Eucalyptus*; entre estes, a madeira de *E. grandis* apresenta a percentagem mais alta, não muito distante da percentagem encontrada para a madeira de *A. mangium*, cujo valor é o mais elevado de todas as espécies.

TABELA 3.2 - Composição química sumária das madeiras

| Parâmetro | % m/m madeira ¹ | | | | |
|---|----------------------------|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | <i>E. globulus</i> | <i>E. urograndis</i> | <i>B. pendula</i> | <i>E. grandis</i> | <i>A. mangium</i> |
| Extractáveis | | | | | |
| Etanol/Tolueno | 1,72 | 1,91 | 2,24 | 2,10 | 4,46 |
| Diclorometano | 0,26 | 0,32 | 1,31 | 0,36 | 1,32 |
| Metanol/Água | 2,43 | 1,03 | 1,31 | 3,24 | 4,05 |
| Solub. NaOH 1%, 1H | 8,2 | 15,9 | 6,2 | 11,0 | 8,8 |
| Material pécico | 5,0 | 7,9 | 4,5 | 6,1 | 5,5 |
| Cinzas | 0,25 | 0,53 | 0,49 | 0,17 | 0,22 |
| Lenhina | | | | | |
| Lenhina de Klason | 20,47 | 26,68 | 20,40 | 25,67 | 27,10 |
| Lenhina solúvel | 1,60 | 1,25 | 1,10 | 0,986 | 0,540 |
| Lenhina Total | 22,07 | 27,93 | 21,50 | 26,66 | 27,64 |
| Celulose Kürschner-Höffner ² | 50,0 | 48,6 | 41,3 | 46,6 | 46,5 |
| Pentosanas | 14,1 | 11,3 | 19,1 | 13,5 | 13,3 |
| Holocelulose | 72,0 | 70,3 | 73,6 | 69,5 | 68,5 |
| α-Celulose | 48,3 | 47,8 | 40,3 | 45,5 | 45,0 |
| Hemicelulose A ³ | 17,6 | 14,4 | 22,7 | 12,3 | 13,3 |
| Hemicelulose B ³ | 1,1 | 0,67 | 1,3 | 0,92 | 0,99 |

¹ Madeira sem extractáveis em etanol/tolueno, excepto nos casos da determinação de extractáveis em diclorometano e em metanol/água

² Valor de celulose de Kürschner-Höffner corrigido para o conteúdo em xilana; ³ % corrigida para o teor de cinzas das hemiceluloses

As cinco espécies analisadas neste trabalho apresentam também diferenças significativas relativamente à percentagem de material solúvel em meio alcalino, associado tipicamente à presença de compostos polifenólicos na madeira, bem como a uma fracção

de lenhina solúvel e de polissacarídeos solúveis nestas condições [211]. Entre todas as madeiras, destaca-se o *E. urograndis* com quase 16% (massa de madeira) de material extraído. Em relação aos valores referidos na literatura para a espécie *E. globulus* [39,101] e outras espécies [101] a percentagem de material solúvel em meio alcalino é baixa, reforçando a grande variabilidade entre espécies e entre indivíduos da espécie *E. globulus*. Relativamente à extracção de material pético que foi realizada com uma solução de citrato de amónio, os valores encontrados não demonstram diferenças significativas entre madeiras, com excepção da madeira de *E. urograndis* que apresenta o valor mais elevado. É de salientar que durante o processo de extracção com citrato de amónio, outros componentes da madeira mais acessíveis e solúveis em água como amido e polissacarídeos de baixo peso molecular, bem como extractáveis polares, podem ser solubilizados e contabilizados como material pético.

A percentagem de lenhina da madeira de *E. urograndis* (27,9%), *E. grandis* (26,7%) e *A. mangium* (27,6%) é superior aos valores obtidos para as outras madeiras. Do ponto de vista de utilização industrial, esta pode ser uma desvantagem destas espécies uma vez que uma elevada percentagem de lenhina requer um maior consumo de químicos de cozimento e origina um rendimento de cozimento mais baixo. No entanto, não só o teor de lenhina na madeira é importante, mas também as suas características estruturais, pelo que este assunto é um dos principais alvos deste trabalho desenvolvido no capítulo 3.3.

O teor de celulose de Kürschner-Höffner das cinco espécies de madeira varia entre 41,3% na *B. pendula* e 50,0% no *E. globulus*. O valor obtido através deste método de isolamento da celulose é, de um modo geral, inferior ao valor resultante da determinação da glucose na forma anidra depois da subtracção do valor equivalente à manose, considerando a proporção aproximada 1:1 entre glucose e manose nas glucomananas de madeira de folhosa. Há ainda a considerar a presença de amido que, apesar da sua baixa abundância na madeira, está contabilizado no teor em glucose através da análise de monossacarídeos mas é eliminado no processo de isolamento da celulose de Kürschner-Höffner, bem como, provavelmente, uma fracção de celulose amorfa.

São possíveis diferentes formas de quantificação de hemiceluloses na madeira que podem ser seleccionadas conforme o objectivo pretendido, o tipo e o rigor de informação necessários. Uma das metodologias mais comuns utilizadas a nível industrial é a determinação de pentosanas que traduz o teor em xilanas do material. Os resultados da

análise de pentosanas (TABELA 3.2) mostram que a madeira de *B. pendula* apresenta o teor mais elevado, distanciando-se consideravelmente das restantes madeiras, cujos valores são próximos entre si, com excepção do *E. urograndis* que apresenta o valor mais baixo entre todas as espécies. A determinação de pentosanas pode ter como interferentes outras pentoses presentes na madeira, bem como hexoses e mesmo ácidos urónicos que podem conduzir a uma sobrevalorização do teor de pentosanas. Por outro lado, uma vez que o princípio do método envolve a destilação de furfural a partir da madeira moída suspensa em ácido clorídrico concentrado, é possível que a acessibilidade das xilanas varie com a origem da amostra e que ocorram variações na velocidade de formação do furfural. Este facto foi verificado ao longo deste trabalho por comparação dos resultados obtidos por este método com os resultados obtidos por análise directa de monossacarídeos nas amostras.

A partir da fracção polissacarídica da madeira (holocelulose), isolou-se e quantificou-se a α -celulose e as hemiceluloses A e B. Ambas os materiais isolados contém elevada percentagem de cinzas (entre 40 a 50% para as hemiceluloses A e cerca de 60% para as hemiceluloses B, resultantes essencialmente da precipitação de acetato de potássio no processo de extracção e precipitação das hemiceluloses). A hemicelulose A é constituída maioritariamente por xilose e galactose e a hemicelulose B, apesar da presença considerável de xilose devido à extracção simultânea de xilanas, contém uma fracção importante de glucomananos (TABELA 3.3).

TABELA 3.3 - Composição média em monossacarídeos (% m/m, na forma anidra) nas hemiceluloses A e B das madeiras

| Monossacarídeo | <i>E. globulus</i> | | <i>E. urograndis</i> | | <i>B. pendula</i> | | <i>E. grandis</i> | | <i>A. mangium</i> | |
|----------------|--------------------|------|----------------------|------|-------------------|------|-------------------|------|-------------------|------|
| | A | B | A | B | A | B | A | B | A | B |
| Glucose | 1,1 | 3,5 | 0,62 | 2,4 | 1,2 | 3,9 | 0,6 | 3,5 | 0,8 | 2,9 |
| Xilose | 52,4 | 35,2 | 47,3 | 33,4 | 56,0 | 32,4 | 41,9 | 34,8 | 48,8 | 30,8 |
| Ramnose | 0,42 | 0,45 | 0,46 | 0,30 | 0,63 | 0,55 | 0,52 | 0,45 | 0,40 | 0,50 |
| Arabinose | 0,70 | 0,88 | 0,54 | 0,65 | 0,64 | 1,1 | 0,40 | 0,89 | 0,44 | 0,95 |
| Manose | 0,54 | 3,2 | 0,24 | 2,3 | 0,54 | 3,5 | 0,28 | 3,4 | 0,47 | 2,7 |
| Galactose | 3,5 | 1,4 | 2,9 | 1,0 | 1,1 | 0,5 | 2,8 | 1,1 | 0,80 | 0,45 |

Os valores obtidos para a α -celulose são inferiores aos teores de celulose de Kürschner-Höffner provavelmente devido às condições alcalinas utilizadas na extracção das hemiceluloses, podendo ocorrer degradação parcial e dissolução de parte de celulose

amorfa diminuindo, conseqüentemente, o rendimento da celulose. Desta forma, a soma dos teores de α -celulose e hemiceluloses é inferior à percentagem de holocelulose apresentada na TABELA 3.2. Apesar destas perdas, o rendimento da hemicelulose A reflecte a abundância das glucuronoxilanas nas madeiras.

Quando se pretende uma maior abrangência da análise da fracção polissacarídica da madeira, a análise de açúcares neutros é o método de análise mais adequado. Os resultados são apresentados na TABELA 3.4. Entre todas, a madeira de *B. pendula* destaca-se pelo elevado teor de xilose, o que traduz uma maior abundância de glucuronoxilanas. Entre os eucaliptos e comparativamente com a *A. mangium*, o *E. globulus* apresenta a mais elevada percentagem de glucuronoxilanas. Os outros monossacarídeos em menor percentagem pertencem essencialmente a glucomananas e outras polioses menos abundantes presentes na madeira. A percentagem de glucose (na forma anidra) é superior aos teores de celulose determinados pelos métodos já referidos e, apesar da interferência introduzida pela presença de glucomananas e glucanas, representa um valor mais próximo do teor real por não envolver nenhum processo de isolamento e, conseqüentemente, não ocorrerem perdas de material como foi referido anteriormente.

TABELA 3.4 - Composição média em monossacarídeos das madeiras

| Monossacarídeo | <i>E. globulus</i> | | <i>E. urograndis</i> | | <i>B. pendula</i> | | <i>E. grandis</i> | | <i>A. mangium</i> | |
|-----------------|--------------------|--------|----------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|-------------------|--------|
| | %m/m | % mol. | %m/m | % mol. | %m/m | % mol. | %m/m | % mol. | %m/m | % mol. |
| Glucose | 53,4 | 75,3 | 52,1 | 79,1 | 44,5 | 61,6 | 50,9 | 77,5 | 51,7 | 78,7 |
| Xilose | 14,2 | 20,0 | 11,4 | 17,3 | 23,6 | 32,7 | 12,4 | 18,9 | 11,9 | 18,1 |
| Ramnose | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,8 | 1,1 | 0,3 | 0,5 | 0,3 | 0,4 |
| Arabinose | 0,4 | 0,5 | 0,4 | 0,5 | 0,7 | 0,9 | 0,4 | 0,5 | 0,2 | 0,3 |
| Manose | 1,2 | 1,6 | 0,7 | 1,0 | 2,1 | 2,9 | 0,7 | 1,1 | 1,0 | 1,5 |
| Galactose | 1,5 | 2,2 | 1,2 | 1,8 | 0,6 | 0,8 | 1,0 | 1,6 | 0,6 | 1,0 |
| Ácidos urónicos | 5,8 | - | 5,8 | - | 6,4 | - | 7,0 | - | 7,0 | - |

% m/m - percentagem de cada monossacarídeo (forma anidra) na madeira a.s. sem extractáveis;

% molar - percentagem molar de cada monossacarídeo (forma anidra) na base de madeira a.s. sem extractáveis;

O teor em galactose nas madeiras de *B. pendula* e *A. mangium* é baixo comparativamente com as espécies *Eucalyptus*. De facto, a razão galactose:xilose obtida para as madeiras de *B. pendula* (1:33) e *A. mangium* (1:18) é inferior à obtida para as espécies do género *Eucalyptus* (2:17-20), o que sugere diferenças estruturais importantes entre as glucuronoxilanas destas espécies. O estudo estrutural detalhado das glucuronoxilanas é discutido no capítulo 3.3. Segundo a literatura, a proporção de ácido urónico nas glucuronoxilanas de folhosas é cerca de 1:10 resíduos de xilose [37,47]; este

valor é consideravelmente inferior aos encontrados para as cinco espécies de madeiras cuja proporção ácido urónico:xilose é cerca de 4 a 5 vezes superior. Tal facto deve-se à existência de um grau elevado de possíveis interferentes no método de determinação de ácidos urónicos (colorimétrico), tais como grupos ácido na madeira, incluindo o ácido galacturónico das pectinas, que pode contribuir para o teor de ácidos urónicos totais [227].

3.1.3 CONCLUSÕES

Este capítulo apresenta a caracterização básica das madeiras de *E. globulus*, *E. urograndis*, *E. grandis*, *B. pendula* e *A. mangium*, ao nível estrutura microscópica e da composição química, tendo sido encontradas algumas diferenças relevantes.

As madeiras das cinco espécies foram analisadas do ponto de vista morfológico por microscopia óptica, microscopia electrónica e porosimetria de mercúrio. O conjunto de resultados mostra que as madeiras de *E. urograndis* e *A. mangium* apresentam uma maior frequência de vasos de maiores dimensões e uma média de diâmetro de vaso superior a todas as outras. No entanto, a *A. mangium* possui o número médio de vasos mais baixo de todas as madeiras, pelo que a fracção de área ocupada pelos vasos num corte transversal é baixa para esta espécie. Ao contrário, a área transversal relativa dos vasos no lenho de *E. urograndis* é a mais alta de todas uma vez que esta espécie apresenta tanto elevado diâmetro médio como elevado número de vasos. Entre os eucaliptos, o *E. grandis* apresenta o menor diâmetro de vaso e é a espécie com menor variabilidade deste parâmetro. A *B. pendula* possui vasos de dimensão consideravelmente inferior mas um número de vasos por unidade de área cerca de 5-10 vezes superior em relação às outras espécies. A área ocupada pelos vasos no corte transversal de *E. globulus* é a menor entre as espécies do seu género, mas ultrapassa ligeiramente a da *A. mangium*. Em relação à porosidade da parede dos vasos, foram observadas pontuações ocluídas e não ocluídas e providas de membranas nas espécies *Eucalyptus*, possuindo menor diâmetro no caso da espécie *E. urograndis*. A parede dos vasos de *B. pendula* aparenta uma elevada densidade de pontuações de menor diâmetro em relação aos eucaliptos e sem oclusões. No caso da *A. mangium*, o diâmetro das pontuações é semelhante ao das espécies *E. globulus* e *E. urograndis*. Não foram encontradas oclusões nas pontuações desta espécie. A análise por porosimetria de mercúrio revelou, além da porosidade relativa à presença de vasos e

pontuações entre vasos, a existência de porosidade numa ordem de grandeza de 0,15 a 2 µm, sendo o valor maior correspondente à *B. pendula*. Considerando que, para uma gama de valores baixos, tanto a elevada densidade de vasos como a existência de membranas e oclusões nas pontuações podem ser factores que alteram os resultados desta técnica, estes dados não são conclusivos no que se refere à porosidade das madeiras analisadas.

As diferenças de composição das três espécies de *Eucalyptus* são comparáveis às diferenças existentes entre as outras espécies. A madeira de *E. globulus* distingue-se entre todas pelo baixo teor em extractáveis e lenhina total e elevado teor em celulose. Em relação à fracção hemicelulósica das madeiras, em particular no que se refere às xilanas, a madeira de *B. pendula* apresenta valores muito superiores a qualquer uma das outras espécies, chegando a ser cerca do dobro do valor obtido por determinação de monossacarídeos para a madeira de *E. urograndis*. A madeira de *B. pendula* possui um baixo teor de lenhina (semelhante ao do *E. globulus*) e de celulose. As espécies *E. urograndis*, *E. grandis* e *A. mangium* possuem valores de lenhina, xilanas e celulose semelhantes entre si. Os resultados da análise de monossacarídeos das cinco madeiras mostram que as espécies de *Eucalyptus* possuem teores de galactose superiores ao das outras espécies, o que sugere a existência de diferenças estruturais entre estas, justificando, por isso, um estudo posterior de análise estrutural.

3.2 COMPORTAMENTO PROCESSUAL DAS MADEIRAS

3.2.1 AVALIAÇÃO DA APTIDÃO AO COZIMENTO E BRANQUEAMENTO

Considerando que um dos principais objectivos do presente trabalho é a análise comparativa do comportamento das cinco espécies de madeiras no processo de cozimento kraft, foram realizados cozimentos ajustando a alcalinidade activa e o tempo de cozimento de forma a obter pastas cruas das cinco madeiras com teores de lenhina residual próximos (índice kappa 16-19). Estes ensaios permitiram avaliar a resposta das madeiras de cada uma das espécies ao processo de cozimento kraft e proceder a uma análise comparativa. Realizou-se a caracterização básica das pastas permitindo comparar tanto os teores de lenhina como os teores de xilanas e celulose para as cinco espécies e avaliar a retenção relativa de polissacarídeos nas pastas. Realizaram-se ainda ensaios de branqueamento de pastas com índice kappa 15-16 de forma a avaliar a branqueabilidade, obtendo-se assim uma comparação da aptidão ao processamento destas espécies, desde as madeiras às pastas branqueadas.

3.2.1.1 APTIDÃO AO COZIMENTO

As condições particulares de processo para as quais foram obtidas pastas com índice kappa idêntico foram significativamente diferentes para as cinco espécies. Estas condições e as principais características das pastas são apresentadas na TABELA 3.5. Na mesma tabela é apresentada também a designação abreviada das pastas obtidas.

A determinação do índice kappa foi realizada após cada ensaio de cozimento kraft como forma rotineira de estimar a percentagem de lenhina na pasta, dada a rapidez do ensaio relativamente à determinação da lenhina total, realizada numa fase posterior. Os dados apresentados na TABELA 3.5 mostram que, para um índice kappa semelhante, as pastas de *E. grandis* e *A. mangium* apresentam teores de lenhina total consideravelmente diferentes. Estas diferenças devem-se à presença de outras estruturas oxidáveis como os grupos ácido hexenurónico provenientes das xilanas [244,245] que, tal como a unidade fenilpropano constituinte da lenhina, contribuem também para o consumo de permanganato subjacente à determinação do índice kappa; esta contribuição pode variar

entre espécies, pelo que se torna necessário a determinação da lenhina nas pastas cruas.

TABELA 3.5 - Condições de cozimento kraft¹ e principais características das pastas obtidas

| Espécie | TTC, min. | AA, %Na ₂ O | Rend., % | ik | Lenhina, % | Desl., % | Contr., % | Designação |
|----------------------|--------------|---------------------------|-------------|------|---------------|----------|--------------|------------|
| <i>E. globulus</i> | 160 | 15 | 58,7 | 18,9 | 2,89 | 92,3 | 49,4 | Eglo 19 |
| <i>E. urograndis</i> | 190 | 18 | 49,0 | 18,4 | 2,10 | 96,3 | 52,8 | Euro 18 |
| <i>B. pendula</i> | 210 | 18 | 53,1 | 18,5 | 1,69 | 95,8 | 43,9 | Bpen 18 |
| <i>E. grandis</i> | 190 | 19 | 50,6 | 16,1 | 1,20 | 97,7 | 52,8 | Egra 16 |
| <i>A. mangium</i> | 195 | 24 | 51,1 | 15,9 | 2,40 | 95,6 | 53,9 | Aman 16 |

1 - Tempo total de cozimento (TTC) e alcalinidade activa (AA); as condições processuais mantidas constantes encontram-se especificadas na secção experimental correspondente (secção 2.3); ik - índice kappa, Desl. - deslenhificação, Contr. - Contribuição da perda de lenhina para o rendimento em pasta

A análise dos dados apresentados na TABELA 3.5 permite verificar que as condições de cozimento exigidas por cada uma das madeiras para atingir um índice kappa entre 16 e 19 são consideravelmente diferentes. A madeira de *E. globulus* é, entre todas, a que requer condições menos drásticas de cozimento no que se refere ao tempo de cozimento e alcalinidade activa, confirmando a maior facilidade de deslenhificação desta espécie relativamente a outras madeiras também utilizadas na indústria papeleira, quer do género *Eucalyptus* como de géneros distintos, como a *B. pendula* e *A. mangium*. No caso particular da madeira de *A. mangium* foi necessária uma alcalinidade activa superior em 9 unidades percentuais à exigida pelo *E. globulus*. Para as outras espécies de *Eucalyptus* e *B. pendula*, a alcalinidade activa utilizada encontra-se entre estes dois extremos. Apesar da influência de outros factores (como a origem da matéria-prima), o efeito das condições de cozimento reflecte-se necessariamente nos rendimentos de pasta crua obtida já que estas influenciam tanto o grau de deslenhificação como a degradação e solubilização de celulose e hemiceluloses. O *E. globulus* apresenta o rendimento mais elevado, destacando-se entre todas as espécies com quase 59%, enquanto que a pasta de *E. urograndis* apresenta o rendimento mais baixo, apesar de não se encontrar muito distanciado dos rendimentos do *E. grandis* e da *A. mangium*.

A contribuição da perda de lenhina (dada pela percentagem de deslenhificação) para perda de rendimento (TABELA 3.5) está compreendida entre 49% e 54%, com a excepção da pasta de *B. pendula*, em que o impacto da deslenhificação no rendimento final

é mais baixo (cerca de 44%) apesar da percentagem de deslenhificação não diferir significativamente das espécies *E. urograndis* e *A. mangium*. Estas observações, em particular, a relacionada com a *B. pendula*, sugerem diferente retenção de polissacarídeos nas pastas finais, assunto que é abordado com maior detalhe na secção seguinte.

3.2.1.2 RETENÇÃO/DISSOLUÇÃO DE POLISSACARÍDEOS

A determinação da composição e teor em monossacarídeos das pastas cruas com índice kappa 16-19 teve como objectivo conhecer o perfil de retenção/dissolução de polissacarídeos, em particular celulose e xilanas, no processo de cozimento kraft. Na TABELA 3.6 apresentam-se os resultados da análise de monossacarídeos das pastas das cinco espécies estudadas.

TABELA 3.6 - Composição média em monossacarídeos das pastas com índice kappa 16-19

| Monossacarídeo | Eglo 19 | | Euro 18 | | Bpen 18 | | Egra 16 | | Aman 16 | |
|----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | %m/m ^p | %m/m ^m | %m/m ^p | %m/m ^m | %m/m ^p | %m/m ^m | %m/m ^p | %m/m ^m | %m/m ^p | %m/m ^m |
| Glucose | 76,7 | 45,0 | 82,0 | 40,2 | 73,0 | 38,8 | 80,0 | 40,5 | 82,5 | 42,2 |
| Xilose | 18,1 | 10,6 | 14,0 | 6,8 | 23,4 | 12,4 | 13,1 | 6,6 | 13,2 | 6,7 |
| Ramnose | 0,2 | 0,1 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 0,4 | 0,2 | 0,3 | 0,2 |
| Arabinose | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Manose | 0,2 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,5 | 0,3 | 0,2 | 0,1 | 0,4 | 0,2 |
| Galactose | 0,6 | 0,4 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,0 |

% m/m^p - percentagem de cada monossacarídeo (forma anidra) na pasta a.s. sem extractáveis em diclorometano

%m/m^m - percentagem de cada monossacarídeo (forma anidra) na base de madeira a.s sem extractáveis em etanol/tolueno

Os resultados da análise de monossacarídeos das pastas das cinco espécies em estudo demonstram que estas apresentam diferenças significativas nos teores dos dois polissacarídeos principais, celulose e glucuronoxilanas, que são reflexo da diferente composição das madeiras, mas também do processo de deslenhificação a que foram sujeitas. A variação do teor de glucose e xilose na forma anidra na madeira e nas pastas foi utilizado para estimar a retenção/dissolução de, respectivamente, celulose e glucuronoxilanas durante o cozimento kraft.

Assumindo que a perda de glucose reflecte essencialmente a perda de celulose, as cinco espécies em estudo apresentam perdas de celulose em valores absolutos desde 5,7% no caso da *B. pendula* até 11,9% para o *E. urograndis*. Em relação à madeira inicial, a espécie *B. pendula* perde apenas cerca de 13% da celulose inicial, valor consideravelmente

mais baixo que os encontrados para as outras espécies. A percentagem de glucose dissolvida no cozimento e contribuição desta perda para o rendimento em pasta encontra-se representada graficamente na FIGURA 3.4. A dissolução de celulose não parece ser fortemente influenciada pela alcalinidade e tempo de cozimento utilizados na obtenção das pastas, já que se encontram perdas relativas menos acentuadas em espécies cujo cozimento envolve condições mais drásticas.

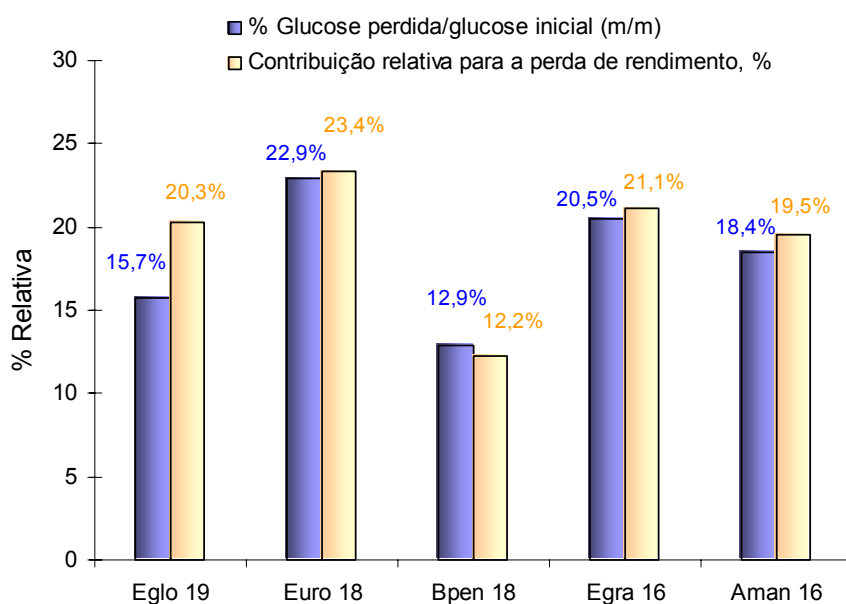


FIGURA 3.4 - Percentagem de glucose perdida no cozimento kraft (monossacarídeo anidro) e contribuição relativa para a perda total de rendimento

A perda de celulose no processo de cozimento kraft das cinco espécies reflecte-se de forma diferente no rendimento final das pastas. Verifica-se que o impacto da perda de celulose no rendimento de pasta é superior no caso do *E. globulus*, ou seja, apesar de ocorrer apenas uma perda de cerca de 16% de celulose, esta contribui em cerca de 20% para a perda de material total durante o cozimento. Este valor não é muito diferente do encontrado para o *E. urograndis*, *E. grandis* e *A. mangium*, embora estas espécies apresentem perdas maiores de celulose. No caso do *E. globulus*, a percentagem de celulose perdida é provavelmente menor, considerando os resultados recentes que indicaram a presença de amilopectina nesta madeira [246] que seguramente contribui para a perda de glucose observada. A *B. pendula* é, de todas as espécies, a que mostra em simultâneo

menor perda de celulose e menor impacto desta perda no rendimento. Tal como foi discutido na secção precedente, esta espécie apresenta também a menor contribuição da lenhina para a perda de rendimento.

A redução do teor em xilose das madeiras para as pastas representa 3,6-5,8% do peso da madeira das espécies de *Eucalyptus* e *A. mangium*, enquanto que no caso da *B. pendula*, este valor ascende a 11,2%, mais do dobro em relação ao *E. globulus*. Na FIGURA 3.5 apresenta-se a percentagem de xilose dissolvida nos cozimentos em relação ao teor inicial na madeira e da contribuição desta perda para o rendimento em pasta.

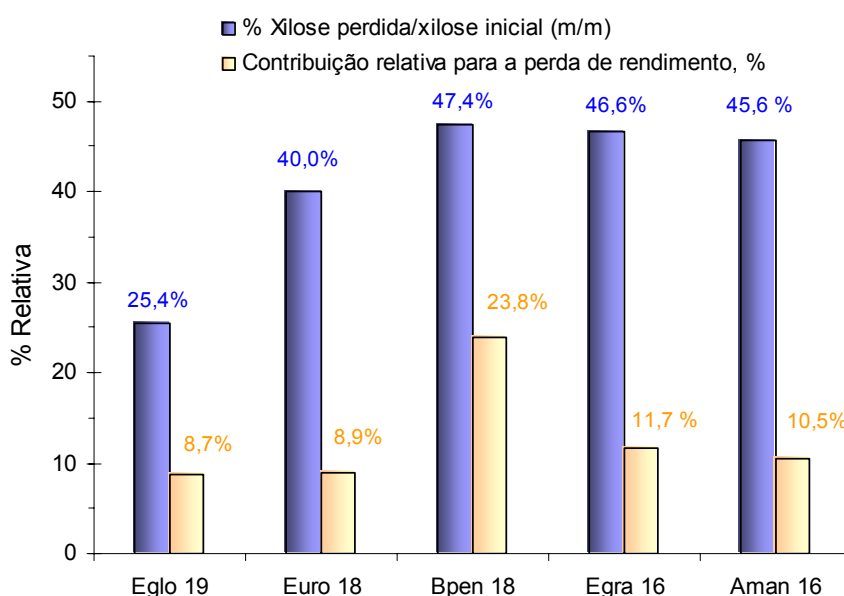


FIGURA 3.5 - Percentagem de xilose (monossacarídeo anidro) perdida no cozimento kraft e contribuição relativa para a perda total de rendimento

Assumindo a perda de xilose como indicador da perda de xilanas, esta representação gráfica evidencia diferenças significativas de percentagens de retenção de xilanas entre as cinco espécies. Durante o cozimento kraft, a madeira de *E. globulus* perde apenas cerca de 25% do seu teor inicial, enquanto que as outras espécies perdem entre 40% a 47%. Este intervalo de valores não se encontra muito afastado do valor calculado a partir de dados da literatura [121] para o rendimento em xilana na pasta kraft de *B. pendula* (cerca de 53%), considerando que as condições processuais e que a base de cálculo podem diferir em relação aos dados apresentados neste trabalho. Os estudos relacionados com este assunto,

além de escassos, contemplam frequentemente madeira de resinosas ou outros processos que não o cozimento kraft, pelo que a comparação de valores nem sempre é possível.

Apesar de quase metade do teor em xilanas inicialmente presente na madeira ser perdido durante o cozimento (com excepção do *E. globulus*), o impacto da perda deste polissacarídeo no rendimento em pasta não é, aparentemente, tão significativo como para os casos da lenhina e celulose (anteriormente abordados). Tal observação deve-se, em parte, ao facto de grupos substituintes como ácidos urónicos e grupos acetilo não estarem a ser contabilizados na massa de xilana perdida (apenas a perda de xilose foi utilizada para estimar a perda de xilana). Assim, a contribuição real da dissolução de xilana para a perda de rendimento é claramente superior à indicada. No caso da *B. pendula*, a contribuição da perda de xilana para a redução do rendimento em pasta ultrapassa o dobro dos valores obtidos para as outras espécies. Este valor é praticamente o dobro da contribuição da celulose para a perda de rendimento na pasta de *B. pendula*, situação inversa ocorrendo com as restantes espécies. Estas diferenças evidenciam que os polissacarídeos das cinco madeiras possuem comportamento distinto durante o cozimento kraft. O conhecimento das causas para as diferenças observadas constitui um dos objectivos deste trabalho.

3.2.1.3 APTIDÃO AO BRANQUEAMENTO

De forma a avaliar a resposta ao branqueamento das pastas das cinco espécies, foram produzidas pastas com índice kappa 15-16. Estas pastas foram branqueadas no Instituto de Investigação da Floresta e Papel – RAÍZ utilizando uma sequência de branqueamento EFC convencional $D_0E_1D_1E_2D_2$ programada para atingir uma brancura 90% ISO. Os consumos de dióxido de cloro durante o branqueamento ECF são apresentados na TABELA 3.7.

TABELA 3.7 - Consumo de dióxido de cloro no branqueamento ECF para atingir uma brancura 90% ISO

| Espécies | índice kappa | Lenhina, %m/m | Consumo ClO_2 / %/pasta |
|----------------------|--------------|---------------|---------------------------|
| <i>E. globulus</i> | 15,0 | 1,5 | 4,4 |
| <i>E. urograndis</i> | 15,7 | 1,6 | 5,4 |
| <i>B. pendula</i> | 16,4 | 1,0 | 7,2 |
| <i>E. grandis</i> | 16,1 | 1,2 | 5,3 |
| <i>A. mangium</i> | 15,9 | 2,4 | 7,4 |

Apesar das pastas possuírem índice kappa muito próximo, os teores de lenhina apresentam alguma diferença entre si, o que evidencia, mais uma vez, a necessidade de proceder à determinação desta última (sempre que se pretender uma avaliação mais rigorosa apenas do teor de lenhina) já que na determinação de índice kappa ocorre a contribuição de outros compostos presentes nas pastas.

É particularmente notável a diferença entre os consumos de dióxido de cloro das pastas para obter o mesmo grau de brancura nas diferentes espécies. A pasta de *E. globulus* destaca-se entre todas pelo menor consumo de dióxido de cloro. Por outro lado, as pastas de *E. urograndis* e *E. grandis* apresentam consumos semelhantes entre si. Apesar do teor em lenhina da pasta de *A. mangium* ser mais do dobro em relação ao teor desta na pasta de *B. pendula*, ambas apresentam o maior consumo de dióxido de cloro sendo superior em 3 unidades percentuais em relação à pasta de *E. globulus*. As diferenças detectadas no comportamento das pastas, não parecem provir unicamente de diferenças na quantidade de lenhina (reforçado pelo exemplo das pastas de *B. pendula* e *A. mangium*), devendo depender essencialmente da sua natureza química e estrutural.

Tendo sido observadas diferenças significativas de aptidão ao cozimento das cinco espécies com extrema relevância na indústria papeleira, o comportamento das espécies ao longo do cozimento foi alvo de um estudo detalhado a fim de conhecer a evolução dos principais componentes durante este processo. Assim, no capítulo seguinte são apresentados e discutidos os resultados relativos ao comportamento das madeiras de *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula* ao longo das diferentes fases do cozimento.

3.2.2 COMPORTAMENTO DAS MADEIRAS DURANTE O COZIMENTO KRAFT

3.2.2.1 CONDIÇÕES DE COZIMENTO E CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS

Realizaram-se cozimentos kraft das madeiras de *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula*, interrompendo o cozimento em diferentes fases do processo e mantendo inalteradas as condições do processo (descritas em 2.3). O objectivo foi obter madeira parcialmente deslenhificada e pastas representativas de diferentes fases cinéticas do cozimento kraft para conhecer a evolução da deslenhificação e a perda de polissacarídeos de cada espécie de madeira. A TABELA 3.8 apresenta os dados relativos a estes cozimentos. As designações adoptadas para as madeiras parcialmente deslenhificadas e pastas das três espécies são compostas pela abreviatura da espécie seguido do tempo de cozimento, conforme especificado na mesma tabela.

TABELA 3.8 - Condições de cozimento kraft¹ das madeiras de *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula* e principais características das madeiras parcialmente deslenhificadas e pastas obtidas

| Espécie | TTC, min. | Rend., % | ik | Lenhina, % | Desl., % | Contr., % | Designação |
|----------------------|--------------|-------------|------|---------------|----------|-----------|------------|
| <i>E. globulus</i> | 30 | 95,0 | - | 21,98 | 5,39 | 23,9 | Eglo 30 |
| | 70 | 84,1 | - | 20,52 | 21,8 | 30,3 | Eglo 70 |
| | 100 | 67,7 | - | 10,71 | 67,2 | 45,9 | Eglo 100 |
| | 120 | 63,7 | 48,1 | 7,64 | 78,0 | 47,4 | Eglo 120 |
| | 160 | 58,7 | 18,9 | 2,89 | 92,3 | 49,4 | Eglo 160 |
| | 180 | 56,3 | 14,8 | 1,64 | 95,8 | 48,4 | Eglo 180 |
| <i>E. urograndis</i> | 30 | 93,7 | - | 27,32 | 8,3 | 37,0 | Euro 30 |
| | 70 | 78,6 | - | 22,53 | 36,6 | 47,8 | Euro 70 |
| | 100 | 71,6 | - | 18,75 | 51,9 | 51,1 | Euro 100 |
| | 120 | 56,9 | 52,8 | 7,74 | 84,2 | 54,6 | Euro 120 |
| | 160 | 51,0 | 29,2 | 2,97 | 94,6 | 53,9 | Euro 160 |
| | 180 | 50,3 | 21,4 | 2,49 | 95,5 | 53,4 | Euro 180 |
| <i>B. pendula</i> | 30 | 89,5 | - | 22,54 | 6,2 | 12,7 | Bpen 30 |
| | 70 | 81,8 | - | 19,95 | 24,1 | 28,5 | Bpen 70 |
| | 100 | 67,3 | - | 14,57 | 54,4 | 35,8 | Bpen 100 |
| | 120 | 62,9 | - | 11,18 | 67,3 | 39,0 | Bpen 120 |
| | 160 | 58,0 | 50,4 | 8,25 | 77,8 | 39,8 | Bpen 160 |
| | 180 | 57,1 | 39,6 | 5,99 | 84,1 | 42,2 | Bpen 180 |

¹ As condições processuais mantidas constantes encontram-se especificadas na secção experimental correspondente (secção 2.3)

TTC – Tempo total de cozimento; ik - índice kappa, Desl. – deslenhificação, Contr. - Contribuição da perda de lenhina para o rendimento em pasta

3.2.2.2 EVOLUÇÃO DA DESLENHIFICAÇÃO KRAFT

A FIGURA 3.6 representa a evolução da deslenhificação em função do tempo de cozimento para as três espécies. As três espécies de madeira apresentam diferentes cinéticas de deslenhificação e, como consequência, os teores de lenhina nas pastas são claramente distintos para o tempo total de cozimento (180 minutos).

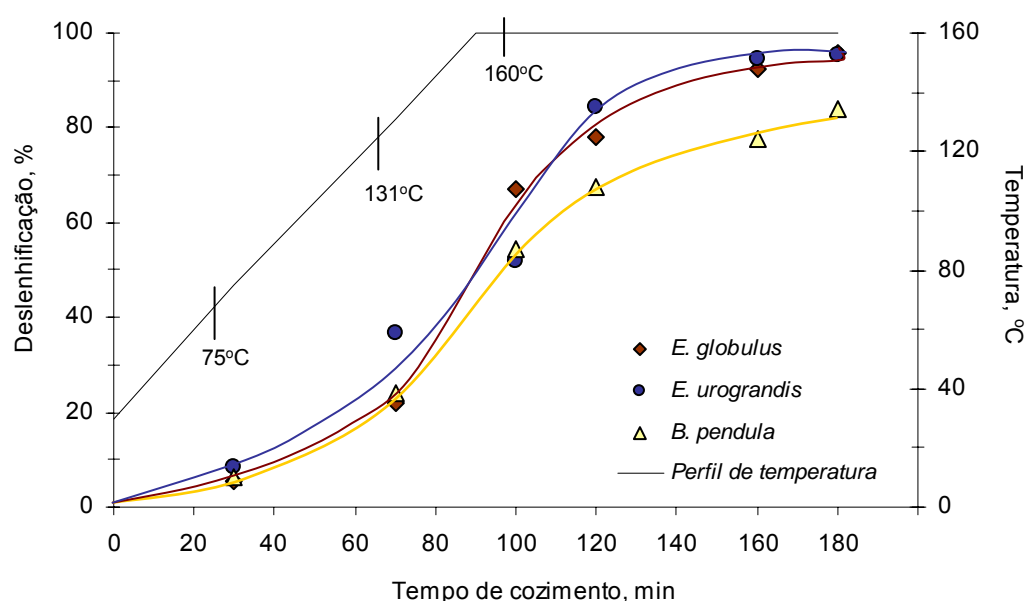


FIGURA 3.6 - Evolução da deslenhificação das madeiras de *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula* ao longo do cozimento

A análise da FIGURA 3.6 permite distinguir as três fases da deslenhificação kraft: fase inicial, fase principal e fase residual. Nos primeiros 30 minutos de cozimento é removida entre 5,4%, 8,3% e 6,2% da lenhina total das madeiras, respectivamente, de *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula*. No decurso desta fase não são notáveis diferenças significativas entre as espécies *E. globulus* e *B. pendula*. No entanto, a deslenhificação da madeira de *E. urograndis* é consideravelmente mais intensa, como demonstram as curvas de deslenhificação na transição entre a fase inicial e a fase principal (cerca de 70 minutos de cozimento) representadas na FIGURA 3.6 e os resultados apresentados na TABELA 3.8.

A fase principal do cozimento tem início a cerca de 130°C, ainda durante a subida da temperatura, terminando para o tempo total de cozimento compreendido entre 120

minutos e 140 minutos, intervalo correspondente à inflexão da curva de deslenhificação. Na fase principal, a velocidade de deslenhificação acentua-se e a percentagem total de lenhina removida desde o início do cozimento é cerca de 80% a 85% para as espécies *E. globulus* e *E. urograndis*. No caso da *B. pendula*, no fim da fase principal, a percentagem de deslenhificação é inferior à verificada para as madeiras do género *Eucalyptus*. De facto, enquanto que as curvas de deslenhificação destas não apresentam diferenças significativas na fase principal, a curva de deslenhificação da madeira de *B. pendula* demonstra uma divergência em relação às outras a partir do ponto de transição entre a fase inicial e a fase principal. Deste modo, na fase principal do cozimento da madeira de *B. pendula*, nas condições processuais utilizadas no cozimento kraft das três folhosas, a velocidade de deslenhificação desta madeira é inferior à velocidade de deslenhificação das madeiras de *Eucalyptus*.

A fase residual do cozimento kraft é caracterizada por uma baixa deslenhificação, o que, para as madeiras em estudo, corresponde a cerca de 10% a 15% de deslenhificação. As percentagens de deslenhificação finais das espécies *E. globulus* e *E. urograndis* são semelhantes entre si; no entanto, a percentagem de lenhina nas pastas, tal como o índice kappa, são superiores no caso do *E. urograndis* (FIGURA 3.6 e TABELA 3.8), o que se deve ao superior teor de lenhina na madeira inicial de *E. urograndis* em relação ao do *E. globulus* (TABELA 3.2). No caso da espécie *B. pendula*, a percentagem de deslenhificação final é cerca de 10% inferior à obtida para os eucaliptos, obtendo-se uma pasta com cerca de 6% de lenhina total, o que se traduz num índice kappa elevado.

3.2.2.3 RETENÇÃO/DISSOLUÇÃO DE POLISSACARÍDEOS AO LONGO DO COZIMENTO

Com o objectivo de conhecer e comparar a evolução da retenção/dissolução de polissacarídeos nas pastas das espécies *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula*, todas as pastas obtidas foram sujeitas a análise de monossacarídeos. Os resultados são apresentados nas tabelas seguintes.

TABELA 3.9 - Composição média em monossacarídeos (%m/m, na forma anidra) da madeira e pastas de *E. globulus*

| TTC, min. | % m/m a.s. pasta | | | | | | % m/m a.s. madeira | | | | | |
|-----------|------------------|------|-----|-----|-----|-----|--------------------|------|-----|-----|-----|-----|
| | Glc | Xyl | Rha | Ara | Man | Gal | Glc | Xyl | Rha | Ara | Man | Gal |
| Madeira | 53,4 | 14,2 | 0,2 | 0,4 | 1,2 | 1,5 | 53,4 | 14,2 | 0,2 | 0,4 | 1,2 | 1,5 |
| 30 | 55,8 | 13,9 | 0,2 | 0,5 | 0,9 | 1,0 | 53,0 | 13,2 | 0,2 | 0,5 | 0,8 | 0,9 |
| 70 | 58,0 | 14,5 | 0,2 | 0,3 | 0,2 | 1,2 | 48,8 | 12,2 | 0,1 | 0,3 | 0,2 | 1,0 |
| 100 | 71,8 | 14,9 | 0,1 | 0,3 | 0,2 | 0,9 | 48,6 | 10,1 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,6 |
| 120 | 74,8 | 15,8 | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 0,8 | 47,6 | 10,0 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,5 |
| 160 | 76,7 | 18,1 | 0,2 | 0,1 | 0,2 | 0,6 | 45,0 | 10,6 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,4 |
| 180 | 79,8 | 17,5 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 44,9 | 9,9 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |

TTC – Tempo total de cozimento.

TABELA 3.10 - Composição média em monossacarídeos (%m/m, na forma anidra) da madeira e pastas de *E. urograndis*

| TTC, min. | % m/m a.s. pasta | | | | | | % m/m a.s. madeira | | | | | |
|-----------|------------------|------|-----|-----|-----|-----|--------------------|------|-----|-----|-----|-----|
| | Glc | Xyl | Rha | Ara | Man | Gal | Glc | Xyl | Rha | Ara | Man | Gal |
| Madeira | 52,1 | 11,4 | 0,2 | 0,4 | 0,7 | 1,2 | 52,1 | 11,4 | 0,2 | 0,4 | 0,7 | 1,2 |
| 30 | 55,5 | 10,8 | 0,2 | 0,5 | 0,9 | 0,6 | 52,0 | 10,1 | 0,2 | 0,4 | 0,8 | 0,6 |
| 70 | 59,3 | 11,7 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,4 | 46,6 | 9,2 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,3 |
| 100 | 64,4 | 11,8 | 0,1 | 0,3 | 0,0 | 0,2 | 46,1 | 8,4 | 0,1 | 0,2 | 0,0 | 0,2 |
| 120 | 77,0 | 13,3 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,7 | 43,8 | 7,6 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,4 |
| 160 | 81,0 | 14,0 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,4 | 41,3 | 7,1 | 0,1 | 0,0 | 0,1 | 0,2 |
| 180 | 81,7 | 14,6 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 40,9 | 7,3 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |

TTC – Tempo total de cozimento

TABELA 3.11 - Composição média em monossacarídeos (%m/m, na forma anidra) da madeira e pastas de *B. pendula*

| TTC, min. | % m/m a.s. pasta | | | | | | % m/m a.s. madeira | | | | | |
|-----------|------------------|------|-----|-----|-----|-----|--------------------|------|-----|-----|-----|-----|
| | Glc | Xyl | Rha | Ara | Man | Gal | Glc | Xyl | Rha | Ara | Man | Gal |
| Madeira | 44,5 | 23,6 | 0,8 | 0,7 | 2,1 | 0,6 | 44,5 | 23,6 | 0,8 | 0,7 | 2,1 | 0,6 |
| 30 | 50,1 | 19,8 | 0,2 | 0,6 | 1,5 | 0,4 | 44,8 | 17,7 | 0,2 | 0,5 | 1,4 | 0,4 |
| 70 | 54,4 | 18,9 | 0,1 | 0,3 | 0,5 | 0,6 | 44,5 | 15,5 | 0,1 | 0,2 | 0,4 | 0,5 |
| 100 | 64,0 | 19,2 | 0,1 | 0,6 | 0,4 | 0,0 | 43,1 | 12,9 | 0,1 | 0,4 | 0,3 | 0,0 |
| 120 | 66,2 | 20,4 | 0,3 | 0,4 | 0,6 | 0,4 | 41,6 | 12,8 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,2 |
| 160 | 68,4 | 22,4 | 0,2 | 0,3 | 0,5 | 0,3 | 39,7 | 13,0 | 0,1 | 0,1 | 0,3 | 0,2 |
| 180 | 69,0 | 22,8 | 0,1 | 0,3 | 0,4 | 0,0 | 39,4 | 13,0 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,0 |

TTC – Tempo total de cozimento

Os dados apresentados nas tabelas precedentes permitiram calcular a perda de polissacarídeos totais durante o cozimento kraft para as três madeiras. A representação gráfica da percentagem de polissacarídeos perdidos (normalizada para 100%) em função

da percentagem de lenhina dissolvida (também normalizada para 100%) ao longo do cozimento é apresentada na FIGURA 3.7. Através desta representação é possível visualizar claramente as três fases da deslenhificação kraft e inferir acerca da selectividade deste em cada uma das fases.

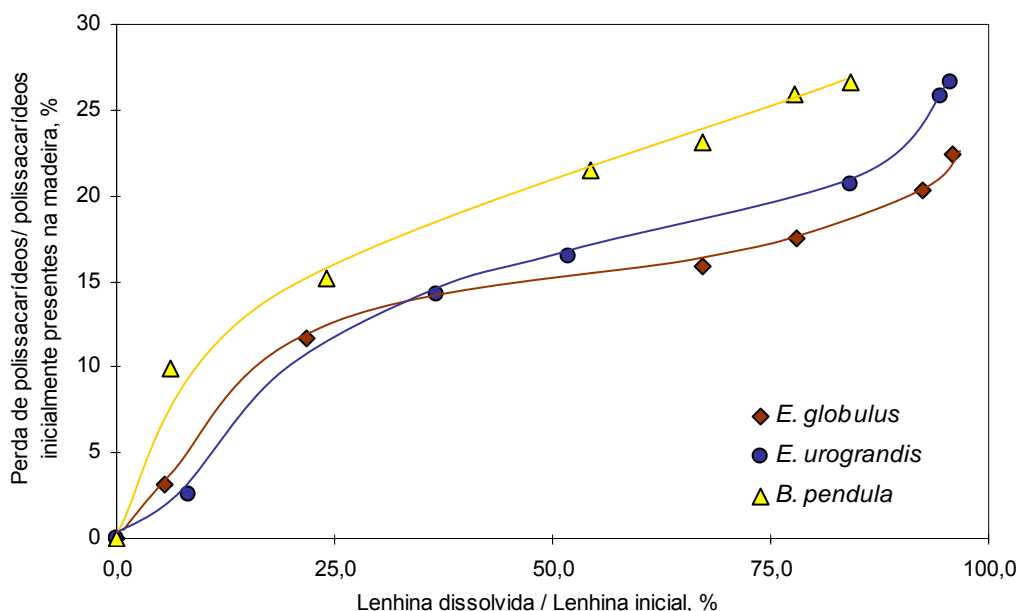


FIGURA 3.7 - Evolução da perda de polissacarídeos em relação à percentagem de lenhina dissolvida durante o cozimento kraft das espécies *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula*

O perfil de perda de polissacarídeos no início do cozimento mostra, para as três espécies, uma reduzida selectividade, sendo claramente mais acentuada no caso da *B. pendula*. Entre as espécies de *Eucalyptus*, não há diferenças assinaláveis, excepto uma maior velocidade de deslenhificação até aos 70 minutos de cozimento no caso do *E. urograndis*, tal como foi referido na secção anterior. Pela análise do gráfico pode considerar-se que a fase inicial do cozimento kraft alcança o seu ponto termo quando a percentagem de deslenhificação atinge cerca de 25%, o que não é necessariamente coincidente com o mesmo tempo de cozimento para as três espécies. Para este ponto, tem início a fase de maior selectividade do processo de deslenhificação para as três espécies, a fase principal do cozimento. A espécie *B. pendula* apresenta uma selectividade mais baixa nesta fase relativamente aos eucaliptos como é evidente pela perda comparativamente superior de polissacarídeos relativamente à percentagem de lenhina dissolvida. Entre os

eucaliptos, a espécie *E. globulus* é a que apresenta maior selectividade.

No fim do cozimento (a que correspondem 160 a 180 minutos de reacção) a espécie *B. pendula* apresenta ainda uma redução significativa da percentagem de lenhina acompanhada por uma redução de rendimento baixa. Considerando este comportamento, parece evidente que, para este tempo de cozimento, esta espécie não atingiu ainda a fase residual da deslenhificação. Ao contrário, as espécies *Eucalyptus* apresentam uma redução acentuada da selectividade como demonstra o aumento da percentagem de polissacarídeos perdidos em função da deslenhificação, que é baixa nesta etapa. Este comportamento é característico da fase residual do processo de deslenhificação.

O comportamento das duas fracções de polissacarídeos principais constituintes da madeira foi analisado a partir dos resultados da determinação de açúcares neutros apresentados na secção anterior. A TABELA 3.12 apresenta os dados relativos às percentagens de glucose e xilose (na forma anidra) perdidos no decurso do cozimento kraft das três madeiras.

TABELA 3.12 - Percentagens de glucose e de xilose perdidas durante o cozimento kraft (% m/m como monossacarídeo anidro em relação ao teor inicialmente presente nas madeiras)

| TTC, min. | <i>E. globulus</i> | | <i>E. urograndis</i> | | <i>B. pendula</i> | |
|-----------|--------------------|-----------|----------------------|-----------|-------------------|-----------|
| | Glucose, % | Xilose, % | Glucose, % | Xilose, % | Glucose, % | Xilose, % |
| 30 | 0,7 | 7,0 | 0,2 | 11,2 | 0,0 | 24,9 |
| 70 | 8,7 | 14,1 | 10,5 | 19,2 | 0,0 | 34,5 |
| 100 | 9,0 | 29,0 | 11,5 | 26,2 | 3,2 | 45,2 |
| 120 | 10,8 | 29,3 | 15,9 | 33,5 | 6,4 | 45,6 |
| 160 | 15,7 | 25,4 | 20,7 | 37,4 | 10,8 | 44,9 |
| 180 | 15,9 | 30,6 | 21,6 | 36,0 | 11,5 | 44,8 |

TTC – Tempo total de cozimento

Celulose

A FIGURA 3.8 mostra a evolução comparativa da percentagem de glucose perdida nas três espécies, directamente relacionada com a perda de celulose, ao longo do cozimento kraft.

Durante os primeiros 30 minutos de cozimento kraft, a perda de celulose não é significativa. A baixa acessibilidade da celulose na estrutura da madeira e o facto de no

início do cozimento ocorrer essencialmente a impregnação das estilhas de madeira não favorecem a perda deste polissacarídeo no início imediato do cozimento. No entanto, nos 40 minutos seguintes de cozimento kraft, as espécies *E. globulus* e *E. urograndis* perdem cerca de 9% e 11%, respectivamente, do teor em glucose inicialmente presente nas madeiras respectivas. No caso da espécie *B. pendula* não se verificou qualquer perda até ser atingida a temperatura máxima de cozimento (cerca de 100 minutos), já na fase principal do processo. Até esta altura, cerca de 3% do teor inicial de celulose da madeira de *B. pendula* é perdido, valor consideravelmente inferior aos obtidos nos casos dos eucaliptos. Entre 70 e 100 minutos de cozimento, os teores em celulose das pastas de *E. globulus* e *E. urograndis* permaneceram praticamente inalterados; após os 100 minutos de cozimento a perda de celulose prossegue de forma semelhante para as três espécies.

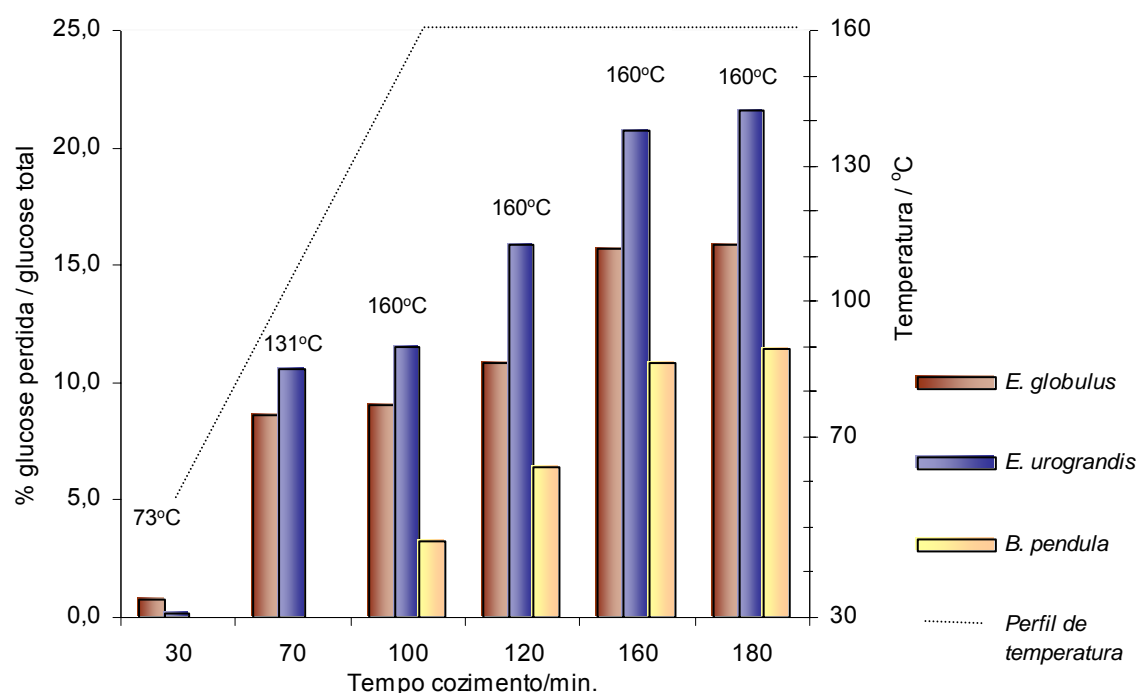


FIGURA 3.8 - Evolução da perda de celulose (glucose como monossacarídeo anidro) durante o cozimento kraft de *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula*

A perda inicial de glucose pode ser consequência da degradação da fracção mais acessível (região amorfa) de celulose e também de glucomanananas por reacções de *peeling* e hidrólise alcalina [91,111], embora a percentagem desta hemicelulose nas madeiras de

folhosas e, em particular, nas espécies em estudo, seja reduzida. É também provável que o momento a partir do qual surge o efeito destas reacções difira entre espécies. Provavelmente, a cinética e extensão destas reacções depende da acessibilidade da celulose (que, por sua vez, pode depender de características morfológicas da madeira) e da abundância de celulose amorfa em relação a celulose cristalina na madeira. É também sugerido que a dissolução de glucose no caso dos eucaliptos seja devida à perda de amilopectina da madeira. Foi demonstrado recentemente que a amilopectina está presente no licor negro resultante da fase inicial do cozimento de *E. globulus*, representando cerca de 10% (m/m) dos polissacarídeos dissolvidos no licor [246].

Tanto no caso da *B. pendula* como do *E. urograndis*, a perda de celulose é semelhante entre 100 e 120 minutos e entre 120 e 160 minutos de cozimento, enquanto que no caso do *E. globulus* a perda é mais significativa entre 120 e 160 minutos. Verificou-se anteriormente que a selectividade do processo de deslenhificação da madeira de *B. pendula* entre 100 e 160 minutos de cozimento era inferior à de ambos os eucaliptos (FIGURA 3.7). No entanto, pela análise da TABELA 3.12 e FIGURA 3.8, as espécies *B. pendula* e *E. urograndis* apresentam decréscimos sucessivos de celulose semelhantes entre si, pelo que a maior perda de polissacarídeos na *B. pendula*, associada à menor selectividade, parece não ser devida à celulose. Esta observação está de acordo com os resultados apresentados na secção 3.2.1.2 referentes à pasta de *B. pendula* com índice kappa 18.5 que indicaram que esta é, de todas as espécies, a que apresenta menor perda de celulose e menor impacto desta perda no rendimento.

O teor em glucose nas pastas relativamente ao conteúdo inicial decresce continuamente até 160 minutos de cozimento. Este fenómeno pode ser devido à dissolução de pequenos fragmentos de celulose formados por hidrólise alcalina de ligações glicosídicas. Entre 160 e 180 minutos de cozimento, apesar da diminuição de selectividade do cozimento observada na FIGURA 3.7, o teor de celulose nas pastas das três espécies permanece praticamente inalterado. Assim, a redução de selectividade observada poderá dever-se à perda de xilanas.

No fim do cozimento (180 minutos) as três espécies apresentam diferentes percentagens de glucose removida (TABELA 3.12), sendo a espécie *E. urograndis* a que apresenta a maior perda relativamente ao teor inicial, seguindo-se o *E. globulus* e, por fim, a *B. pendula* cuja perda de glucose é quase metade relativamente ao *E. urograndis*.

Xilanas

A FIGURA 3.9 apresenta a evolução comparativa da percentagem de xilose perdida nas três espécies ao longo do cozimento kraft. Tal como no caso das pastas com índice kappa 16-19 (secção 3.2.1.2), para avaliação da retenção/perda de xilanas ao longo do cozimento kraft das três madeiras, foi utilizado o teor em xilose, como monossacarídeo anidro, determinado directamente da madeira parcialmente deslenhificada e pastas das espécies *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula*.

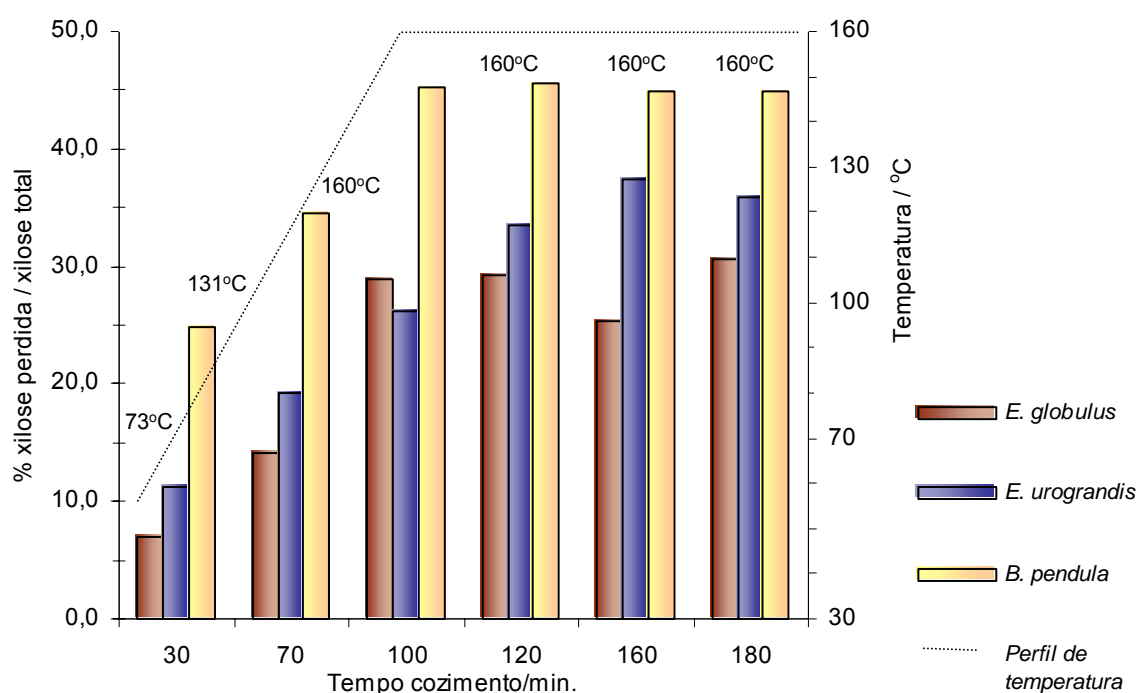


FIGURA 3.9 - Evolução da perda de xilana (xilose como monossacarídeo anidro) durante o cozimento kraft de *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula*

Pela análise dos resultados da TABELA 3.12 e pela representação gráfica da FIGURA 3.9, a perda de xilana na fase inicial do cozimento kraft é consideravelmente superior para a espécie *B. pendula* do que no caso de ambas as espécies de *Eucalyptus*. Para uma temperatura de cozimento inferior a 73°C (30 minutos), cerca de 7% e 11% de xilanas de *E. globulus* e *E. urograndis*, respectivamente, são removidas. Estes valores são ligeiramente superiores aos da respectiva percentagem de lenhina dissolvida nos primeiros 30 minutos de cozimento (cerca de 5% e 8%, respectivamente). No caso da espécie *B.*

pendula, cerca de 25% da xilana é perdida, representando uma quantidade cerca de 4 vezes superior à lenhina dissolvida. Nos 40 minutos seguintes de cozimento (até 70 minutos), durante os quais a temperatura sobe até cerca de 131°C, a perda de xilanas acentua-se. Entre as três espécies, a *B. pendula* apresenta a perda mais significativa, chegando a cerca de 35% do teor inicialmente presente na madeira. A quantidade de xilose dissolvida nos primeiros 70 minutos representa 47%, 54% e 76% da totalidade da xilose dissolvida nos 180 minutos de cozimento. Estas observações explicam a reduzida selectividade do processo constatada anteriormente para a *B. pendula*, apesar de, até aos 70 minutos de cozimento (fim da fase inicial), não ocorrerem perdas de celulose.

Nesta fase, além da dissolução inicial de xilanas de baixo peso molecular, ocorre a degradação das cadeias de xilanas por reacções de *peeling* com início nos terminais redutores, seguindo-se a dissolução imediata dos produtos de degradação [91,111,247]. Pelos dados obtidos, é sugerido que este fenómeno é mais significativo para a espécie *B. pendula* do que para os eucaliptos, particularmente em relação ao *E. globulus*.

Quando a temperatura máxima é atingida, a percentagem de xilana perdida aumenta para as três espécies, sendo mais elevada para a espécie *E. globulus* do que para as restantes espécies, assim como a percentagem de lenhina dissolvida (TABELA 3.8). Nesta fase, prevalece a clivagem aleatória das ligações glicosídicas e a perda de xilana é devida à dissolução dos fragmentos de baixo peso molecular produzidos devido ao *peeling* secundário [91,111,247]. Ao contrário do que foi observado para o caso da celulose, depois de cerca de 100 minutos de cozimento, as alterações na percentagem de xilana removida são reduzidas. Durante esta fase do cozimento, a selectividade é a mais elevada de todo o cozimento.

No caso da espécie *E. globulus* é visível na FIGURA 3.9, para a pasta de 160 minutos de cozimento, um decréscimo da percentagem de xilose perdida (cerca de 5%), o que pode ser explicado pela adsorção da xilana dissolvida na superfície das fibras. O mesmo comportamento, embora de forma menos significativa, é observado para a pasta de *E. urograndis*. Este fenómeno é causado pelo decréscimo da alcalinidade do licor de cozimento e, simultaneamente, pela diminuição da ramificação lateral da cadeia de xilana, o que favorece a interacção entre esta e a superfície das fibras, conduzindo à re-deposição da xilana [91,111]. No fim do cozimento (180 minutos) a percentagem de xilose removida no caso da *B. pendula* é consideravelmente superior à verificada para os eucaliptos; entre

estes, o *E. globulus* apresenta menor percentagem de xilose perdida em relação ao *E. urograndis*.

As diferenças de aptidão aos processos de cozimento e de branqueamento das cinco espécies, tanto a nível de cozimento como de branqueamento com extrema relevância na indústria papelreira, impulsionaram a continuação deste trabalho no sentido de conhecer de aprofundar o conhecimento da química e estrutura dos componentes das madeiras e pastas finais, bem como da sua evolução ao longo do cozimento kraft, com o objectivo último de encontrar relação com a aptidão da madeira ao cozimento e da pasta ao branqueamento.

3.2.3 CONCLUSÕES

As cinco espécies demonstraram diferenças significativas no que se refere às condições de cozimento kraft, consumo de dióxido de cloro no branqueamento das pastas respectivas, selectividade da deslenhificação e retenção de polissacarídeos. Entre todas, a madeira de *E. globulus* requer menor alcalinidade activa e tempo de cozimento kraft para obtenção de pasta com índice kappa 16-19, tendo também o rendimento em pasta mais elevado (58,7%). Os rendimentos em pasta das restantes espécies compreendem-se entre 49,0 e 53,1%. Os consumos de dióxido de cloro mais elevados foram observados no branqueamento das pastas de *B. pendula* e *A. mangium* sendo o mais baixo observado para a pasta de *E. globulus*. Verificou-se que a branqueabilidade não está relacionada exclusivamente com o teor de lenhina residual nem com o índice kappa, pelo que se sugere a existência de diferenças estruturais entre as lenhinas justificativas do diferente comportamento das pastas.

As cinco espécies demonstram diferentes percentagens de polissacarídeos removidos no cozimento kraft. A remoção de glucose é superior no caso do *E. urograndis* (22,9% em relação ao inicial), seguindo-se o *E. grandis* (20,5%) e *A. mangium* (18,4%). O *E. globulus* e a *B. pendula* apresentam percentagens relativas de glucose perdida inferiores às restantes madeiras, contabilizando, respectivamente, 15,7% e 12,9% dos valores iniciais nas respectivas madeiras. Em relação à percentagem de xilana perdidas (contabilizada como xilose, na forma anidra), o *E. globulus* destaca-se por apresentar a menor percentagem de xilana perdida em relação ao seu valor inicial na madeira (25,4%). As restantes espécies apresentam percentagens de xilana perdida semelhantes entre si (40-47% dos teores

iniciais).

O estudo da evolução da deslenhificação ao longo do cozimento nas mesmas condições para as espécies *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula* permite distinguir as três fases fundamentais da cinética da deslenhificação: fase inicial, fase principal e fase residual. Entre os eucaliptos não são observadas diferenças significativas nas curvas de deslenhificação respectivas. No entanto, no caso da *B. pendula*, no início da fase principal do cozimento ocorre um abrandamento da velocidade de deslenhificação em relação aos eucaliptos, não sendo atingida a mesma percentagem de deslenhificação. Entre o *E. globulus* e o *E. urograndis*, apesar de não existirem diferenças entre as percentagens de deslenhificação atingidas na fase residual (180 minutos), o teor de lenhina na pasta final de *E. urograndis* é superior à do *E. globulus*. A selectividade nas três fases do cozimento kraft, dada pela evolução dos teores de polissacarídeos demonstra que a deslenhificação de *E. globulus* apresenta maior selectividade na fase principal do cozimento. A evolução de cada polissacarídeo foi estudada individualmente para cada madeira por análise de monossacarídeos, tendo sido constatado uma perda significativa de glucose durante a fase inicial de cozimento das espécies *E. globulus* e *E. urograndis*. O facto de ter sido encontrada amilopectina em licores de cozimento de *E. globulus* [246] sugere que esta perda intensa pode não ser devida apenas à celulose mas também à presença de amilopectina na madeira. No caso da *B. pendula*, a perda de celulose ocorre só a partir de altura em que a temperatura máxima é atingida, atribuindo-se esta perda às reacções de *peeling* e clivagem aleatória de ligações glicosídicas. Em relação à xilose, observa-se uma remoção significativamente superior logo na fase inicial do cozimento no caso da *B. pendula*, justificando a baixa selectividade observada, apesar de não ocorrer perda de celulose. Ao longo do cozimento kraft, a *B. pendula* apresenta a menor retenção de xilana, enquanto que o *E. globulus* apresenta retenção superior às outras espécies. Para esta madeira é observado uma pequena redução da percentagem de xilose perdida na fase final do cozimento, fenómeno que pode ser atribuído à re-precipitação de xilanas.

As significativas diferenças de comportamento das diferentes espécies na deslenhificação, branqueamento e retenção de polissacarídeos justificam uma análise aprofundada dos componentes principais das madeiras e pastas de forma a conhecer as características estruturais destes e esclarecer a sua influência no comportamento no cozimento e branqueamento.

3.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS COMPONENTES MACROMOLECULARES DAS MADEIRAS

3.3.1 ESTRUTURA DAS LENHINAS

As lenhinas das madeiras das espécies de *E. globulus*, *E. urograndis*, *B. pendula*, *E. grandis* e *A. mangium*, foram submetidas a análise elementar e a determinação de grupos metoxilo para determinação das fórmulas empíricas. A caracterização estrutural das lenhinas foi realizada por oxidação com permanganato, espectroscopia RMN de ^1H e RMN de ^{13}C e cromatografia de permeação em gel (GPC).

3.3.1.1 ISOLAMENTO DAS LENHINAS

O isolamento da lenhina pela maceração da madeira em moinho de bolas (*Milled Wood Lignin - MWL*) é um método que permite maior preservação da estrutura de lenhina relativamente ao método da acidólise. No entanto, a massa de lenhina isolada é apenas cerca de 30% da lenhina total, conforme foi evidenciado na secção 2.5.1.1 (TABELA 2.4). Devido ao baixo rendimento associado a este método e às diferenças de acessibilidade das diferentes regiões morfológicas das fibras, a lenhina isolada pode não ser representativa da lenhina da madeira [229]. Por outro lado, a contaminação com açúcares é significativa. Considerando estas desvantagens, optou-se por adoptar o método de acidólise suave com dioxano como método de isolamento da lenhina para posterior caracterização estrutural.

A acidólise envolve a clivagem selectiva de ligações β -O-4 e outros tipos, como ligações éter entre lenhina e hidratos de carbono. Esta clivagem conduz a alguma despolimerização da lenhina e à sua libertação da matriz polissacarídica em que se encontra envolvida. A extensão da despolimerização depende das condições utilizadas [248]. Os rendimentos do isolamento das lenhinas por este método e outros dados complementares referentes às lenhinas (como a percentagem de contaminação com açúcares) encontram-se na TABELA 3.13. A lenhina dioxano com pré-extracção alcalina (sem taninos) é designada neste trabalho como L seguido do nome abreviado da espécie de madeira conforme indicado na TABELA 3.13. As percentagens de deslenhificação das madeiras por acidólise (70-98%) são consideradas suficientes, já que tratamentos mais drásticos poderiam levar a alterações estruturais mais significativas na lenhina,

comprometendo o fim para o qual foram isoladas. Os rendimentos do isolamento das lenhinas das madeiras são considerados satisfatórios (50-65%), com reduzida contaminação com açúcares (0,6-1,3%) e cinzas (entre 0,3% e 0,5%), o que permite considerar a lenhina isolada adequada para caracterização estrutural.

TABELA 3.13 - Resultados relativos ao isolamento por acidólise das lenhinas das madeiras

| Espécie | Designação | Rendimento/% * | % Deslenhificação | Monos. Totais/ % |
|----------------------|------------|----------------|-------------------|------------------|
| <i>E. globulus</i> | LEglo | 64,6 | 97,8 | 0,76 |
| <i>E. urograndis</i> | LEuro | 55,6 | 98,3 | 0,95 |
| <i>B. pendula</i> | LBpen | 53,2 | 70,5 | 1,12 |
| <i>E. grandis</i> | LEgra | 58,3 | 98,3 | 1,29 |
| <i>A. mangium</i> | LAmam | 50,2 | 95,8 | 0,58 |

*lenhina isolada relativamente à lenhina total inicialmente na madeira; Mons.-monossacarídeos

3.3.1.2 FÓRMULAS EMPÍRICAS

A fórmula empírica $C_9 (C_9H_xO_y(OCH_3)_z)$ representa a unidade derivada do fenilpronano que constitui a lenhina e permite o cálculo da massa molecular média da ufp. Esta fórmula é determinada a partir dos dados obtidos por análise elementar e pela determinação dos grupos metoxilo. A TABELA 3.14 apresenta a composição em carbono, hidrogénio e oxigénio das lenhinas das madeiras corrigida para o teor em monossacarídeos e cinzas. Na mesma tabela apresentam-se a percentagem de grupos metoxilos e as fórmulas empíricas da unidade fenilpropano calculadas a partir destes valores.

Os valores de análise elementar das lenhinas isoladas são idênticos aos publicados para a lenhina da madeira de outras folhosas [50,249] apresentando menor teor de carbono e maior teor em oxigénio em relação à média das lenhinas de madeira de resinosas [50].

A lenhina dioxano de *E. globulus* apresenta o teor de grupos metoxilo mais elevado de todas as lenhinas das diferentes espécies, o que significa que esta lenhina possui a razão S:G mais alta (assumindo que a percentagem de unidades do tipo H é pouco significativa nestas lenhinas). A percentagem de grupos metoxilo das lenhinas analisadas encontra-se de acordo com os valores encontrados para lenhinas de folhosas [50], com exceção da lenhina de *A. mangium*, que possui um teor consideravelmente mais baixo.

TABELA 3.14 - Análise elementar, percentagem de metoxilos e fórmulas empíricas das ufp das lenhinas das madeiras¹

| Lenhina | Análise elementar % (m/m) | | | % metoxilos | Fórmulas empíricas | M _{ufp} |
|---------|------------------------------|-------|------|-------------|--|------------------|
| | C | O | H | | | |
| LEglo | 58,65 | 35,01 | 6,35 | 22,45 | C ₉ H _{9,02} O _{3,16} (OCH ₃) _{1,56} | 216 |
| LEuro | 59,69 | 34,02 | 6,29 | 21,51 | C ₉ H _{8,84} O _{3,01} (OCH ₃) _{1,46} | 210 |
| LBpen | 58,29 | 35,65 | 6,06 | 19,81 | C ₉ H _{8,85} O _{3,39} (OCH ₃) _{1,36} | 213 |
| LEgra | 59,13 | 34,97 | 5,90 | 20,97 | C ₉ H _{8,19} O _{3,20} (OCH ₃) _{1,43} | 212 |
| LAman | 59,67 | 34,41 | 5,92 | 17,02 | C ₉ H _{8,70} O _{3,26} (OCH ₃) _{1,11} | 203 |

1- valores corrigidos para monossacarídeos e cinzas; M_{ufp} - massa molecular média da unidade fenilpropano

As fórmulas empíricas das lenhinas das cinco espécies, estabelecidas a partir dos resultados obtidos da análise elementar e da percentagem de grupos metoxilo (TABELA 3.14), apresentam diferenças entre si na proporção de hidrogénio e oxigénio, bem como em relação a outras folhosas [249,250]. Estas diferenças, apesar de pouco significativas, reflectem diferentes padrões de substituição da unidade fenilpropano. As fórmulas empíricas encontradas, bem como a massa molecular de uma unidade fenilpropano empírica, são concordantes com resultados publicados referentes ao mesmo tipo de lenhinas de *E. globulus* isoladas por acidólise com e sem pré-extracção alcalina [194,211]. As espécies *Eucalyptus* possuem o número mais elevado de metoxilos por unidade fenilpropano, com destaque para o *E. globulus* (1,56/C₉) relativamente ao *E. urograndis* e *E. grandis*, cujos valores são semelhantes entre si (1,46/C₉ e 1,43/C₉, respectivamente).

De forma a obter informação mais detalhada sobre a estrutura das lenhinas das madeiras das cinco espécies, estas foram caracterizadas por oxidação com permanganato, espectroscopia de RMN e cromatografia de permeação em gel.

3.3.1.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

3.3.1.3.1 OXIDAÇÃO COM PERMANGANATO

A informação obtida por este método engloba apenas uma fracção da estrutura total da lenhina uma vez que apenas podem ser identificadas unidades estruturais com grupo OH fenólico livre (ou unidades terminais) condensadas e não condensadas, previamente

protegidas da oxidação por etilação. As restantes unidades são destruídas durante a oxidação [233,249]. Apesar de apenas as unidades fenólicas serem acessíveis a esta análise (25-35% da totalidade das unidades), considera-se que esta fracção de lenhina reflecte as principais características da totalidade da lenhina [182,233,249]. No entanto, não estando os grupos OH fenólicos distribuídos equitativamente entre unidades S e G - os grupos OH fenólicos livres são mais frequentes na unidade G [55,56] - a frequência de unidades S em relação a unidades G obtida por este método deverá ser certamente inferior ao valor real. Por outro lado, a clivagem de ligações éter inerente ao processo de despolimerização parcial por acidólise, leva à libertação de grupos OH fenólicos da lenhina com dois efeitos distintos: aumenta a quantidade de estruturas susceptíveis à oxidação com permanganato e, simultaneamente pode alterar a proporção entre unidades G e S com grupo fenólico livre. Estas considerações reforçam a necessidade de interpretar os resultados de um método fazendo referência ao seu princípio e, consequentemente, ao tipo de informação que fornece.

O método de análise envolve previamente a protecção de todos os grupos hidroxilo fenólicos por etilação seguida da destruição da cadeia lateral da unidade fenilpropano e oxidação do carbono α a ácido carboxílico que é posteriormente esterificado. Os produtos são identificados e quantificados por GC-MS. A estrutura dos produtos é apresentada na FIGURA 3.10.

Os ésteres metílicos dos ácidos *p*-hidroxibenzóico (I), vanílico (II) e séríngico (III) são provenientes das unidades estruturais não condensadas do tipo H, G e S, respectivamente [233]. As estruturas do tipo fenilcumarana (estrutura 2, FIGURA 1.12, secção 1.3.4.1) dão origem ao produto IV. Os ésteres dos ácidos dicarboxílicos V e VI são atribuídos a estruturas do tipo isolariciresinol, cujas unidades estão envolvidas por ligações α -6 e β - β [251]. Os produtos V e VI podem também ser atribuídos a unidades envolvidas em ligações do tipo β -6 e γ -O- α (estruturas do tipo fenilisocromano) [252]. Independentemente da origem do produto, os ésteres V e VI permitem estimar a frequência de substituição da posição 6 do anel aromático com a parte alifática de outra unidade estrutural. As estruturas condensadas da lenhina que originam os produtos IV-VI podem ser atribuídas também a reacções que ocorrem durante o isolamento da lenhina por acidólise. É conhecido que o meio ácido desencadeia reacções de condensação envolvendo as posições 5 e 6 do anel aromático e o carbono α [137], pelo que é possível que o

processo de acidólise usado no isolamento da lenhina tenha contribuído para aumentar a frequência de ligações α -5 e α -6. No entanto, a comparação entre resultados da análise por oxidação com permanganato da lenhina isolada e da madeira moída (serradura) indicou uma frequência semelhante entre estes produtos [253], sugerindo que a contribuição das reacções de condensação catalizadas por ácido não é significativa. O produto de oxidação VII tem origem em estruturas do tipo bifenilo (5-5'), enquanto que os produtos VIII e IX são derivados de estruturas do tipo éter diarílico (4-O-5').

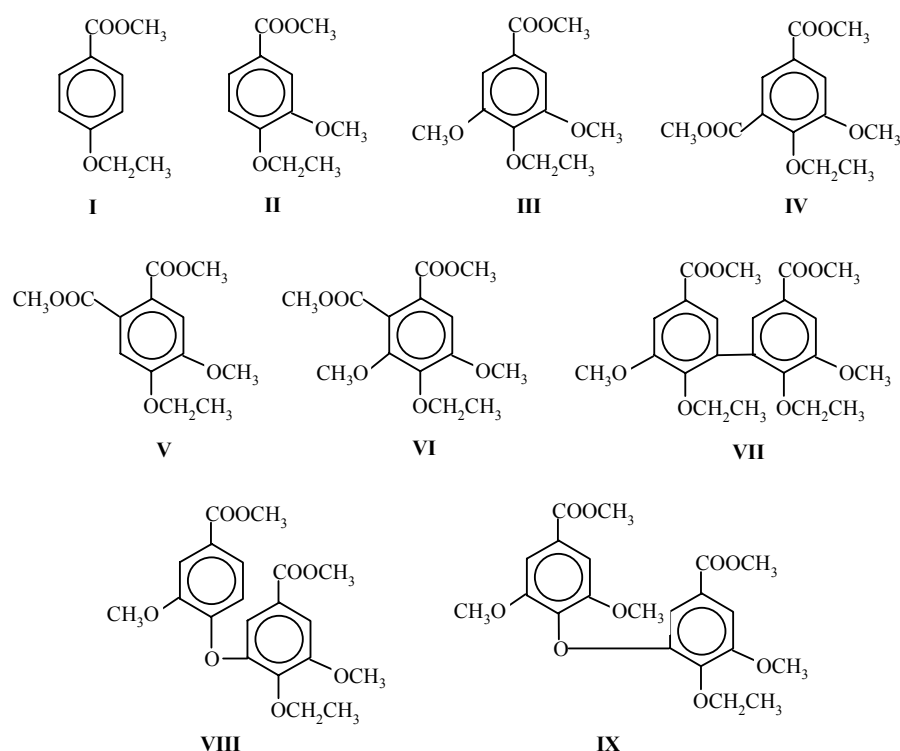


FIGURA 3.10 - Ésteres metílicos dos produtos da oxidação da lenhina com permanganato

A oxidação com permanganato é um método frequentemente utilizado em estudos estruturais da lenhina [139,233,234,254-259] em que, além da informação relativa à frequência de cada produto, é determinada a razão S:G:H e a razão entre estruturas não condensadas e estruturas condensadas (nC:C) para a fracção da lenhina com unidades fenólicas livres.

A TABELA 3.15 apresenta a percentagem molar de cada produto de oxidação das lenhinas dioxano, o rendimento, a razão S:G:H calculada a partir dos somatórios dos

produtos provenientes de unidades G e unidades S e ainda a razão entre as estruturas não condensadas (I-III) e estruturas condensadas (IV-IX), nC:C.

O rendimento da oxidação com permanganato das cinco lenhinas é aceitável, considerando que a lenhina possui grande parte dos grupos fenólicos eterificados (entre 65 a 71 por 100 ufp, no caso do *E. globulus* [194,164]) e que, conseqüentemente, são destruídos no processo oxidativo.

Os resultados da oxidação com permanganato demonstram que há diferenças estruturais relevantes entre as lenhinas das diferentes espécies de folhosas, tal como é evidenciado pela abundância relativa de cada produto quantificado como pela proporção S:G:H e pela razão nC:C. As proporções S:G:H obtidas para as cinco espécies são coerentes com os resultados relativos à determinação de grupos metoxilo discutidos anteriormente.

TABELA 3.15 - Abundância relativa dos ésteres etílicos (mol %) resultantes da oxidação com permanganato das lenhinas das madeiras

| Lenhina | Abundância relativa de ácidos carboxílicos ⁺ (analisados como ésteres etílicos), mol % | | | | | | | | | Rendimento, %m/m ¹ | S:G:H | nC:C |
|---------|--|----|-----|----|---|----|-----|------|----|----------------------------------|---------|-------|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | | | |
| LEglo | 2 | 25 | 54 | 2 | 2 | 4 | 2 | 1 | 8 | 12,2 | 62:36:2 | 81:19 |
| LEuro | 5 | 27 | 47 | 3 | 3 | 4 | 2 | 2 | 7 | 13,4 | 55:40:5 | 79:21 |
| LBpen | 3 | 30 | 40 | 4 | 4 | 4 | 3 | 3 | 9 | 9,7 | 49:48:3 | 73:27 |
| LEgra | 4 | 29 | 44 | 3 | 3 | 4 | 3 | 2 | 8 | 12,2 | 53:45:2 | 77:23 |
| L Aman | 3 | 37 | 28 | 5 | 6 | 3 | 5 | 6 | 7 | 15,6 | 35:62:3 | 68:32 |

⁺ Produtos I-IX: FIGURA 3.10

¹ em relação à percentagem de lenhina total

A lenhina de *E. globulus* possui elevada proporção de unidades S relativamente a unidades G e H comparativamente com as outras lenhinas e é aquela que apresenta menor abundância de unidades condensadas contendo o grupo fenólico livre. As lenhinas de *E. urograndis* e *E. grandis* apresentam pequenas diferenças entre si, tanto na razão S:G:H como na razão nC:C. As razões molares S:G:H obtidas para as lenhinas de *B. pendula* e *A. mangium* confirmam a baixa percentagem de grupos metoxilo discutida na secção anterior. A proporção molar entre as unidades estruturais fenólicas do tipo S e G da lenhina

de *B. pendula* é aproximadamente 1:1, o que está de acordo com dados publicados relativos à lenhina MWL da madeira de bétula [260]. Por outro lado, as lenhinas de *B. pendula* e *A. mangium* apresentam razões nC:C inferiores às obtidas para os eucaliptos, o que está relacionado com a proporção mais elevada de unidades do tipo G nas primeiras.

Relativamente ao tipo de estruturas condensadas, a lenhina de *A. mangium* destaca-se pela elevada frequência de unidades envolvidas em ligações carbono-carbono nas posições 5 e 6 do anel aromático de uma unidade e a cadeia lateral alifática de outra unidade (IV-VI) e também estruturas bifenílicas (VII). Estas estruturas contribuem para cerca de 60% da totalidade de estruturas condensadas. A abundância de estruturas do tipo éter diarílico (VIII e IX) é também elevada no caso da lenhina da espécie *A. mangium*. A percentagem molar do produto de oxidação IX é semelhante à encontrada para a lenhina de outras espécies, o que não seria de antever devido ao baixo teor relativo de unidades do tipo S na lenhina de *A. mangium*. Este resultado significa que cerca de 10% das unidades fenólicas do tipo S estão envolvidas em estruturas do tipo 4-O-5. A lenhina de *B. pendula* possui teores superiores dos produtos IV a VIII relativamente aos eucaliptos e, entre estes, o *E. urograndis* e o *E. grandis* apresentam frequências destes produtos semelhantes entre si e superiores às observadas para o *E. globulus*. Em relação ao produto IX (proveniente de uma estrutura do tipo éter diarílico) a frequência situa-se entre 7 e 9 mol% para as cinco lenhinas, sendo o valor maior correspondente à lenhina de *B. pendula*.

3.3.1.3.2 ESPECTROSCOPIA DE RMN

A espectroscopia de RMN de protão e carbono permite estimar a abundância relativa de diferentes elementos estruturais da lenhina, sendo uma alternativa vantajosa em relação à metodologia utilizada na análise de grupos funcionais, particularmente quando se pretende comparar lenhinas de diferentes origens, tanto pela rapidez, como pela facilidade de aquisição, como ainda pela preservação da amostra. Os espectros de RMN de lenhinas apresentam, no entanto, grande complexidade e uma baixa resolução devido à sobreposição de sinais causada pela sua complexidade estrutural e natureza polimérica [261,262].

3.3.1.3.2.1 RMN de ^1H

Em grande parte dos trabalhos de RMN de ^1H de lenhinas é utilizada a lenhina derivatizada de forma a melhorar a resolução do espectro obtido [263]. Neste trabalho a lenhina foi acetilada para bloquear os grupos hidroxilo, impedindo a formação de pontes de hidrogénio, o que permite obter um espectro com melhor resolução.

Para quantificação dos grupos funcionais e tipos estruturais da lenhina foi assumido como referência o sinal de RMN relativo aos prótons do grupo metoxilo [264], cujo valor correspondente, em nº metoxilos/ufp, foi calculado a partir da percentagem de metoxilos e da análise elementar da lenhina. Os cálculos relativos aos diferentes elementos estruturais foram realizados através da integração dos intervalos de desvio químico, cuja atribuição foi realizada com base na informação descrita na literatura para lenhina acetilada [261,262,265-267], apesar de alguma sobreposição de sinais de prótons em ambientes químicos similares. A TABELA 3.16 apresenta os intervalos de integração dos sinais de RMN de próton e a sua atribuição, bem como a abundância relativa dos elementos estruturais para a lenhina de cada espécie. Os espectros de RMN de ^1H são apresentados na FIGURA 3.11.

TABELA 3.16 - Frequência de elementos estruturais por ufp, obtida por RMN de ^1H , das lenhinas acetiladas das madeiras

| Elemento estrutural/ δ_{H} (ppm) | Número de grupo ou estrutura/ C_9 | | | | |
|--|--|-------|-------|-------|--------|
| | LEglo | LEuro | LBpen | LEgra | L Aman |
| $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$ (0,7-1,5 ppm) | 0,18 | 0,66 | 0,25 | 0,37 | 0,26 |
| OH alifático (1,7-2,2 ppm) ($-\text{OCOCH}_3$ alifáticos) | 1,15 | 1,19 | 1,11 | 1,14 | 0,93 |
| OH fenólico (2,2-2,5 ppm) ($-\text{OCOCH}_3$ fenólicos) | 0,28 | 0,30 | 0,26 | 0,29 | 0,30 |
| H β em estruturas β - β (3,0-3,2 ppm) | 0,10 | 0,12 | 0,11 | 0,12 | 0,12 |
| H α em estruturas β -5 (fenilcumarana) e H α em estruturas α -O-4 (5,2-5,7 ppm) | 0,10 | 0,12 | 0,10 | 0,10 | 0,15 |
| H α em estruturas β -O-4 sem $\text{C}=\text{O}$ e H α em estruturas β -1 (5,9-6,2 ppm) | 0,53 | 0,49 | 0,52 | 0,52 | 0,40 |
| H aromático (6,2-8,0 ppm) | 2,2 | 2,0 | 2,0 | 1,8 | 2,0 |
| H em grupos aldeído (9,3-10,0 ppm) | 0,09 | 0,06 | 0,07 | 0,04 | 0,03 |

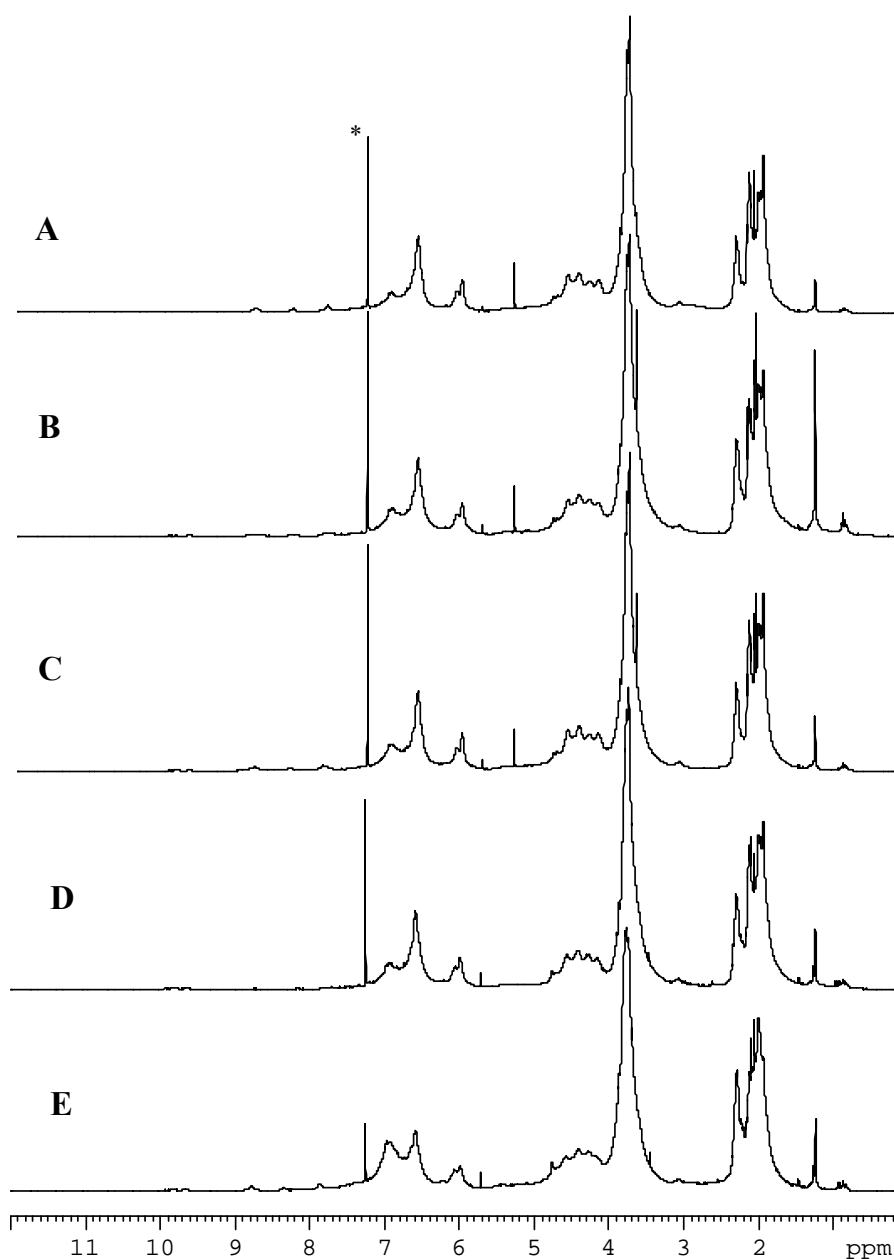


FIGURA 3.11 - Espectros de RMN de ^1H das lenhinas acetiladas das madeiras de *E. globulus* (A), *E. urograndis* (B), *B. pendula* (C), *E. grandis* (D) e *A. mangium* (E) (em CDCl_3) * CHCl_3

Os espectros de RMN de ^1H das cinco lenhinas apresentam diversos sinais no intervalo atribuído à ressonância do próton em grupos CH_2 e CH_3 na cadeia alifática da unidade fenilpropano (δ_{H} 0,7-1,5 ppm). A lenhina de *E. urograndis* apresenta elevado teor destes grupos em relação aos valores obtidos para as outras espécies. No entanto, não é excluída a possibilidade da presença de contaminantes na lenhina isolada contendo cadeias alifáticas saturadas.

A integração do sinal nos intervalos δ_H 1,7-2,2 ppm e 2,2-2,5 ppm permite determinar, respectivamente, o teor de grupos OH alifáticos (incluindo os grupos presentes em estruturas do tipo bifenílicas 5-5') e OH fenólicos (excluindo os grupos presentes em estruturas do tipo bifenílicas 5-5') [261]. O sinal correspondente ao grupo OH fenólico em estruturas bifenílicas surge a cerca de δ_H 2,10 ppm [268], pelo que não é incluído no teor de grupos OH fenólicos, mas contribui para o teor de grupos OH alifáticos [269]. Uma vez que a percentagem de estruturas bifenílicas na lenhina de madeira de folhosas é geralmente baixa [268], considera-se que o erro associado a esta interferência não é significativo.

Os grupos OH alifáticos da lenhina incluem tanto grupos OH primários como secundários, a maioria presentes em C- γ e C- α , respectivamente [53]. A abundância de grupos OH alifáticos na lenhina das espécies *Eucalyptus* e *B. pendula* é semelhante (1,11-1,19/C₉) e está de acordo com os valores publicados na literatura para outras madeiras de folhosas [53,261]. No caso da lenhina de *A. mangium*, o teor destes grupos é ligeiramente inferior (0,93/C₉).

Apesar de ser esperado um aumento da abundância de grupos OH fenólicos devido a reacções de acidólise durante o processo de isolamento das lenhinas, os valores obtidos para as lenhinas dioxano das cinco madeiras encontra-se dentro do intervalo estabelecido para lenhinas MWL (0,2-0,3/C₉) [53,270] e é análogo ao valor publicado para a lenhina dioxano de *E. globulus* (0,30/C₉) [194].

A presença de estruturas do tipo β - β na lenhina de folhosas tem sido atribuída a estruturas do tipo seringaresinol (TABELA 1.5, secção 1.3.6) [271], apesar de estruturas do tipo dibenziltetra-hidrofurano poderem também estar presentes [53,272]. A quantificação de estruturas do tipo β - β foi obtida por integração do sinal correspondente à ressonância de H β , a δ_H 3,1 ppm [262,267]. Os valores obtidos encontram-se entre 0,10 e 0,12/C₉ para as cinco espécies, valor semelhante ao publicado para a lenhina dioxano de *E. globulus* [194]. É de salientar que o sinal considerado está localizado na vizinhança de um pico largo e, consequentemente, pode causar interferência nesta determinação [268]. Este facto demonstra a natureza semi-quantitativa da determinação de estruturas/grupos funcionais por RMN de protão.

O sinal no intervalo δ_H 5,2-5,7 ppm do espectro de RMN de protão da lenhina acetilada é essencialmente devido à ressonância de H α em estruturas β -5 (do tipo fenilcumarana, δ_H 5,2-5,5 ppm), mas também devido à ressonância de H α em estruturas

α -O-4 não cíclicos (δ_H 5,3-5,7 ppm) [261,273,274]. O número de unidades envolvidas em ligação β -5 e α -O-4 não cíclico é cerca de 0,15/C₉ no caso da lenhina da espécie *A. mangium*, valor superior relativamente ao encontrado para outras espécies. A abundância de estruturas do tipo β -O-4 foi estimada com base na ressonância do H α a δ_H 5,9-6,2 ppm [261,275]. A ressonância de H α em estruturas β -1 podem também surgir neste intervalo de desvio químico [275]. No entanto a sua contribuição é pequena devido à baixa abundância deste tipo de estruturas. O valor obtido para o teor em estruturas β -O-4 sem C α =O na lenhina de *E. globulus* (0,53/C₉) está de acordo com o valor publicado [194] e é semelhante ao encontrado para as espécies *B. pendula* e *E. grandis* e superior ao da lenhina de *E. urograndis*. No caso da lenhina de *B. pendula*, o teor deste tipo de estruturas é inferior ao publicado na literatura, 0,58-0,65/C₉ [53], o que pode estar relacionado com o método subjacente ao isolamento da lenhina ou com a natureza da madeira. O teor de estruturas β -O-4 na lenhina de *A. mangium* é o mais baixo das cinco espécies (TABELA 3.16).

O sinal correspondente à ressonância de prótons aromáticos surge a δ_H 6,2-8,0 ppm [261]. A frequência deste tipo de prótons nas lenhinas é resultado dos teores de estruturas condensadas e abundância relativa dos três tipos de unidades estruturais (H, G e S), pelo que a frequência de prótons aromáticos não difere significativamente entre as cinco lenhinas. Por exemplo, no caso da lenhina de *E. globulus*, apesar da elevada frequência de unidades do tipo S, apresenta um teor elevado de prótons aromáticos (TABELA 3.16) o que pode estar relacionado com o menor grau de condensação desta lenhina, como foi evidenciado pelos resultados da análise por oxidação com permanganato.

Considerando a proporção S:G da lenhina de *A. mangium*, a abundância de prótons aromáticos é baixa, o que confirma que esta lenhina apresenta um elevado teor de unidades do tipo G envolvidas em estruturas condensadas, e está de acordo com os resultados da análise por oxidação com permanganato.

A espectroscopia de RMN de ¹H permite ainda inferir acerca da abundância de diferentes tipos de grupos aldeído através da integração da área correspondente à ressonância de prótons em grupos aldeído na lenhina. O sinal detectado no intervalo δ_H 9,30-9,55 ppm é atribuído a prótons em grupos aldeído não conjugados. Estes grupos surgem em C β e podem ter origem durante o processo de acidólise como resultado da degradação de ligações do tipo β -O-4 [51]. O sinal correspondente a prótons em grupos carbonilo em C γ e conjugados (unidades do tipo cinamaldeído) surge a 9,55-9,75 ppm e o

sinal de prótons em grupos carbonilo em unidades do tipo benzaldeído surge a δ_H 9,75-10,00 ppm [261,262]. O teor total de grupos carbonilo é baixo nas lenhinas das madeiras das cinco espécies.

3.3.1.3.2.2 RMN de ^{13}C

A espectroscopia de RMN de ^{13}C de lenhinas permite obter informação qualitativa e quantitativa acerca da natureza de todos os átomos de carbono da estrutura da lenhina [155,276-282]. A atribuição dos sinais de ressonância nos espectros de lenhinas é realizada essencialmente por comparação com espectros de compostos modelo [283-285]. A atribuição dos sinais correspondentes à ressonância dos carbonos em diferentes ambientes químicos, sumariada na TABELA 3.17, foi realizada com base em dados da literatura [131,194,261,269,279,282-287] e aplicada aos espectros adquiridos.

TABELA 3.17 - Principais regiões de integração dos espectros de RMN de ^{13}C de lenhinas e respectivas atribuições (estruturas predominantes)

| δ_C (ppm) | Atribuição |
|------------------|---|
| 51,0-53,8 | $\underline{C}\beta$ em β -5 e β - β |
| 54,0-57,0 | $-\underline{O}\underline{C}\text{H}_3$ |
| 59,3-60,8 | $\underline{C}\gamma$ em β -O-4 sem $\text{C}\alpha=\text{O}$ |
| 62,5-63,8 | $\underline{C}\gamma$ em β -5 e β -O-4 com $\text{C}\alpha=\text{O}$; $\text{C}\gamma$ em β -1 |
| 70,0-76,0 | $\underline{C}\alpha$ em β -O-4; $\text{C}\gamma$ em estrutura pinoresinol e β - β |
| 80,0-90,0 | $\underline{C}\beta$ em β -O-4; $\underline{C}\alpha$ em β -5 e β - β |
| 100,0-123,0 | C aromático não substituído ($\underline{C}\text{-H}$) |
| 123,0-137,0 | C aromático ligado a C ($\underline{C}\text{-C}$) |
| 137,0-156,0 | C aromático ligado a O ($\underline{C}\text{-O}$) |
| 191,0-192,0 | $\underline{\text{C}}\text{HO}$ em estruturas do tipo benzaldeído |
| 193,5-194,5 | $\underline{\text{C}}\text{HO}$ em estruturas do tipo cinamaldeído |
| 195,0-210,0 | $\underline{\text{C}}=\text{O}$ em aldeídos e cetonas |

As estruturas e ligações apresentadas e atribuídas ao respectivo intervalo de desvio químico são as predominantes, apesar da sobreposição de sinais de carbonos de outros ambientes químicos.

Os espectros quantitativos de RMN de ^{13}C das lenhinas dioxano das cinco espécies são apresentados na FIGURA 3.12.

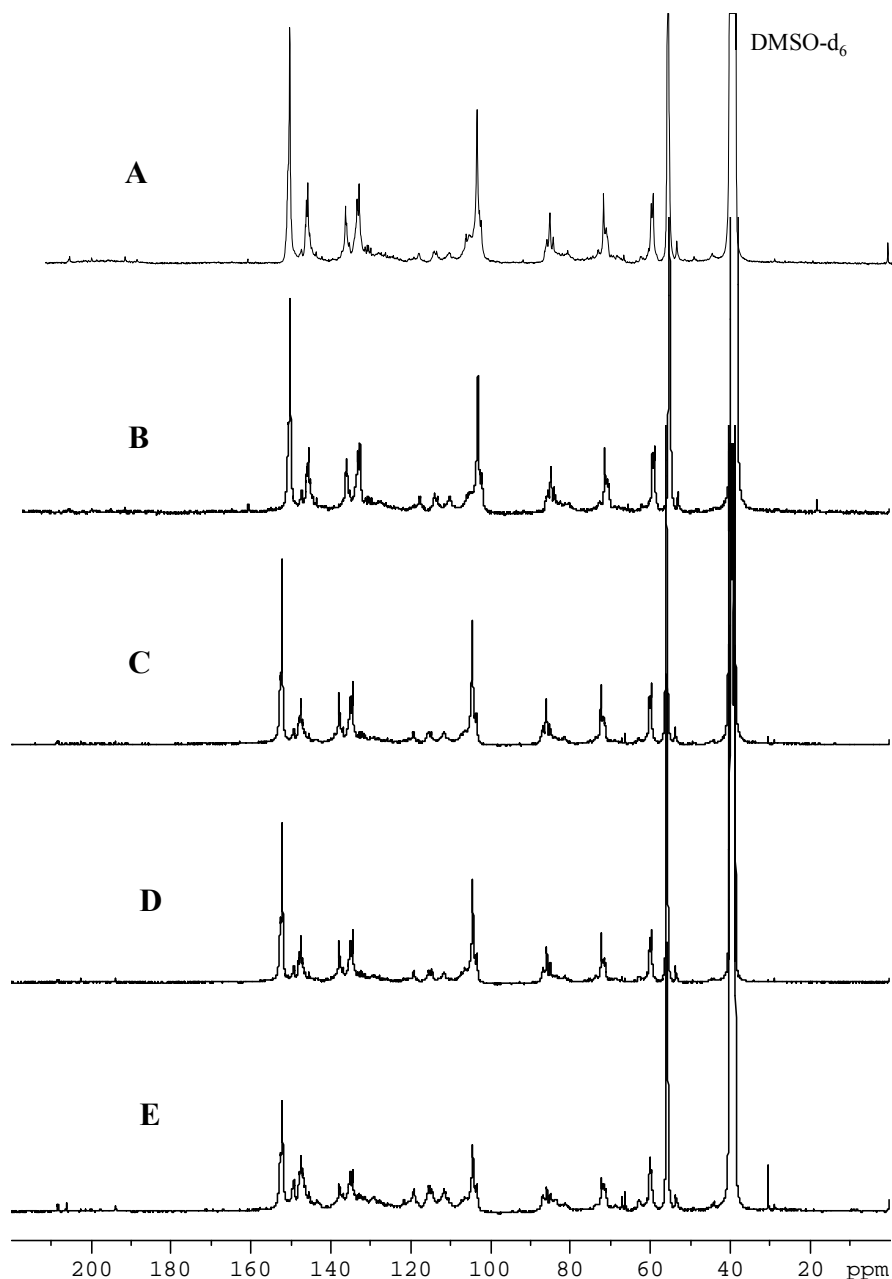


FIGURA 3.12 - Espectros de RMN de ^{13}C quantitativo das lenhinas das madeiras de *E. globulus* (A), *E. urograndis* (B), *B. pendula* (C), *E. grandis* (D) e *A. mangium* (E) (em DMSO- d_6)

A TABELA 3.18 apresenta os resultados da quantificação da abundância relativa dos diferentes elementos estruturais das lenhinas. O cálculo dos parâmetros estruturais que caracterizam a lenhina foi feito com base na relação entre o integral de cada região do

espectro e o integral de referência correspondente aos carbonos de um anel aromático (δ_c 103-162 ppm).

TABELA 3.18 - Frequência de elementos estruturais por anel aromático, obtida por RMN de ^{13}C , das lenhinas das madeiras

| Elemento estrutural | Número de grupo ou estrutura/ C_6 | | | | |
|---|--|---------|---------|---------|---------|
| | LEglo | LEuro | LBpen | LEgra | LAmam |
| β -5 e β - β | 0,15 | 0,10 | 0,10 | 0,09 | 0,11 |
| Grupos metoxilo | 1,76 | 1,52 | 1,52 | 1,57 | 1,31 |
| Estruturas β -O-4 sem $\text{C}\alpha=\text{O}$ | 0,53 | 0,51 | 0,55 | 0,54 | 0,43 |
| Estruturas β -O-4 com $\text{C}\alpha=\text{O}$ | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,09 | 0,03 |
| $\text{C}_{\text{aromático}}\text{-H}$ | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,1 | 2,2 |
| $\text{C}_{\text{aromático}}\text{-C}$ | 1,8 | 1,8 | 1,9 | 1,8 | 1,7 |
| $\text{C}_{\text{aromático}}\text{-O}$ | 2,1 | 2,1 | 2,0 | 2,1 | 2,1 |
| S:G:H | 84:14:2 | 66:30:4 | 69:29:2 | 69:27:4 | 48:49:3 |
| CHO em estruturas do tipo benzaldeído | 0,03 | 0,03 | 0,04 | 0,03 | 0,02 |
| CHO em estruturas do tipo cinamaldeído | 0,03 | 0,03 | 0,04 | 0,03 | 0,07 |
| Grupos cetônicos | 0,12 | 0,12 | 0,11 | 0,13 | 0,15 |

O número de grupos metoxilo por anel aromático determinado por RMN de ^{13}C revela, mais uma vez, que as lenhinas de *E. globulus* e *A. mangium* possuem, respectivamente, o maior e o menor teor de unidades S em relação às restantes lenhinas. O número de metoxilos por unidade fenilpropano apresenta algumas variações, embora pouco significativas, em relação aos valores apresentados na TABELA 3.14. Estas diferenças estão naturalmente relacionadas com as diferentes metodologias subjacentes a cada tipo de determinação, não sendo consideradas relevantes.

A quantificação de ligações β -O-4 em estruturas sem e com grupo carbonilo no carbono α da unidade fenilpropano foi realizada com base na ressonância do C_γ (TABELA 3.17). Os valores obtidos para a abundância relativa de estruturas β -O-4 sem grupo $\text{C}\alpha=\text{O}$ são semelhantes aos determinados por espectroscopia de RMN de ^1H (secção anterior) considerando a equivalência entre o anel aromático (C_6) e a unidade fenilpropano (C_9). Esta concordância reforça a validade dos resultados obtidos por RMN de ^1H apesar da

natureza semi-quantitativa das determinações realizadas. Os resultados obtidos confirmam que a lenhina da espécie *A. mangium* possui a mais baixa abundância relativa de ligações do tipo β -O-4.

A abundância relativa de ligações do tipo β - β e β -5 por C₆ foi calculada por integração do sinal correspondente à ressonância de C β (TABELA 3.17). Os valores encontrados para as lenhinas de *E. urograndis*, *E. grandis*, *B. pendula* e *A. mangium* são semelhantes entre si. Em relação à lenhina de *B. pendula*, o valor obtido é igual ao publicado na literatura para a lenhina MWL desta espécie (0,09/C9) [53], o que sugere que este tipo de estruturas não sofre degradação durante o processo de acidólise, ao contrário do que é referido na literatura [288]. A abundância relativa destas ligações na lenhina de *E. globulus* é ligeiramente superior ao referido na literatura para esta lenhina (0,13/C6) [194].

A razão S:G:H das lenhinas dioxano foram obtidas por integração da respectiva região do espectro: o número de carbonos aromáticos terciários de unidades do tipo S e G foi obtido por integração, respectivamente, dos sinais na região δ_c 103-110 ppm e δ_c 110-123 ppm. A contribuição dos carbonos aromáticos terciários de unidades H, particularmente C-3 e C-5, é desprezável, devido à baixa frequência destas unidades estruturais (foi detectado um teor de apenas 3-5 mol % por oxidação com permanganato). O número de unidades H foi estimado a partir do sinal centrado a 161 ppm correspondente ao C-4 nestas unidades [287].

Os resultados de RMN de ^{13}C demonstram a elevada proporção de unidades do tipo S na lenhina de *E. globulus* relativamente às lenhinas das outras espécies, o que está de acordo com os resultados obtidos por análise de grupos metoxilo e oxidação com permanganato. A lenhina de *A. mangium* possui uma proporção de unidades S muito baixa e pouco comum entre lenhinas de folhosas [50], sendo a razão S:G de aproximadamente 1.

A razão S:G:H obtida por RMN de ^{13}C e por oxidação com permanganato apresentam discrepâncias significativas, o que significa que os grupos OH fenólicos não estão aleatoriamente distribuídos pelos três tipo de unidades estruturais. A comparação entre os resultados das duas técnicas mostra que as unidades do tipo G apresentam uma frequência maior de grupos fenólicos livres do que as unidades do tipo S. Esta observação está de acordo com dados da literatura referentes a lenhina de bétula [260,289]. A percentagem de unidades S quantificada por oxidação com permanganato é cerca de 71-75% da detectada por RMN de ^{13}C para todas as lenhinas com excepção da lenhina de *E.*

urograndis, cuja percentagem atinge 83%. Este resultado significa que, comparativamente com as outras, a lenhina desta espécie possui uma proporção mais elevada de unidades estruturais S com grupo OH fenólico livre.

A quantidade total de carbonos aromáticos ligados a protões (C_{ar-H}), a átomos de oxigénio (C_{ar-O}) e a átomos de carbono pertencente a outra unidade (C_{ar-C}) nas cinco lenhinas analisadas não apresenta diferenças significativas. A frequência de ligações do tipo Ar-C nas cinco lenhinas é cerca de 1,7-1,9/ C_6 ; no entanto, deve ser considerada a contribuição de $C\alpha$ e $C\beta$ em estruturas do tipo álcool cinamílico e C-2,6 em unidades H que surgem nesta região do espectro de RMN de ^{13}C pelo que, o valor obtido pode estar *sobrestimado* e indicar um grau de condensação superior ao real. Os resultados relativos à lenhina de *A. mangium* (TABELA 3.18) não indiciam um grau de condensação superior em relação às outras espécies, ao contrário do que os resultados de oxidação com permanganato indicavam. Esta discordância pode ser atribuída ao facto da lenhina de *A. mangium* possuir uma distribuição preferencial de grupos fenólicos em unidades G que, por sua vez, estão envolvidas mais frequentemente em estruturas condensadas. Esta observação é particularmente evidente para a lenhina desta espécie uma vez que possui elevada percentagem de unidades G condensadas fenólicas em relação ao total de unidades condensadas (secção 3.3.1.3.1). Os resultados de RMN de ^{13}C mostram ainda que esta lenhina contém uma proporção semelhante à das outras lenhinas de carbonos aromáticos ligados a átomos de oxigénio (C_{ar-O}). Tal observação está em aparente desacordo com os resultados apresentados anteriormente relativos à análise por oxidação com permanganato (TABELA 3.15) que indicavam uma maior proporção de estruturas do tipo 4-O-5 (envolvendo duas unidades G) na lenhina de *A. mangium*. Esta discrepância pode dever-se ao predomínio de estruturas deste tipo com grupo fenólico livre que, por este motivo, terão sido sobrestimadas na análise por oxidação com permanganato.

O intervalo δ_c 191-210 ppm é atribuído à ressonância de carbonos em grupos carbonilo. A abundância relativa de grupos aldeído é estimada por integração no intervalo δ_c 191-192 ppm (grupos CHO em estruturas do tipo benzaldeído) e δ_c 193,5-194,5 ppm (grupos CHO groups em estruturas do tipo cinamalaldeído). A lenhina de *E. globulus* possui a frequência mais elevada deste tipo de grupos, particularmente em estruturas do tipo cinamalaldeído (TABELA 3.18). A quantificação de grupos cetónicos é baseada na integração do sinal no intervalo δ_c 195-210 ppm. Esta região inclui grupos cetónicos em $C\alpha$ e $C\beta$. No

caso da lenhina da espécie *A. mangium*, a contribuição de grupos C α O para este integral é superior à das restantes lenhinas, o que está de acordo com o facto de o teor de estruturas do tipo β -O-4 com grupo carbonilo em C α ser o mais elevado entre todas.

3.3.1.3.3 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL

A cromatografia de permeação em gel (GPC) permite obter a distribuição de massas moleculares de macromoléculas, incluindo lenhinas. A calibração da coluna cromatográfica é realizada com amostras de lenhina de diferentes origens e, por isso, com diferenças de distribuição de massa moleculares cuja caracterização prévia é realizada por espectroscopia de massa com ionização por electrospray (ESI-MS), obtendo-se o peso molecular médio ponderado bem como outras informações de natureza estrutural [164,235,290,291]. A FIGURA 3.13 apresenta o perfil de eluição em GPC das lenhinas das cinco espécies de madeiras. Os valores de peso molecular médio ponderado obtidos são apresentados na TABELA 3.19.

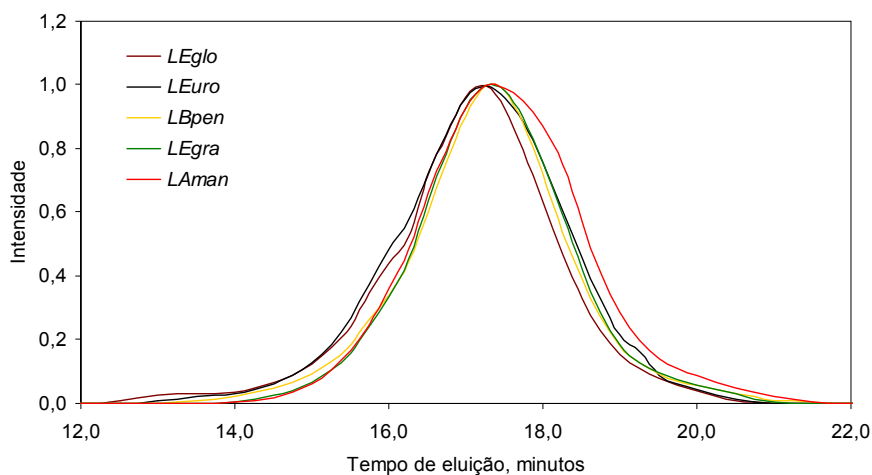


FIGURA 3.13 - Cromatogramas de permeação em gel das lenhinas das madeiras

TABELA 3.19 - Peso molecular médio ponderado das lenhinas das madeiras

| Lenhina | \overline{M}_w / Da |
|---------|-----------------------|
| LEglo | 2360 |
| LEuro | 2290 |
| LBpen | 2230 |
| LEgra | 2160 |
| LAman | 2230 |

A comparação da distribuição dos pesos moleculares das lenhinas demonstra que não há diferenças significativas entre elas, variando entre 2,2 e 2,4 kDa. O valor de peso molecular médio ponderado obtido para a lenhina de *E. globulus* está dentro do intervalo referido na literatura para a massa molecular da lenhina dioxano desta espécie [290,235].

3.3.2 ESTRUTURA DAS XILANAS

3.3.2.1 ISOLAMENTO DAS XILANAS

As xilanas das madeiras foram isoladas a partir da holocelulose isolada com solução de ácido peracético. Para extracção de uma fracção enriquecida em xilanas a partir da holocelulose foram utilizadas duas metodologias diferentes: extracção com solução aquosa de KOH a 10% e extracção suave com DMSO. Os rendimentos obtidos foram sempre superiores a 50% do conteúdo em xilanas inicialmente presente nas madeiras (TABELA 2.7, secção 2.5.2.2). O rendimento de extracção com DMSO, apesar de ser sempre inferior ao obtido por extracção alcalina, é consideravelmente superior ao obtido a partir da holocelulose isolada pelo método do clorito ácido. As xilanas são designadas pela letra X seguida do nome abreviado da espécie da madeira: *E. globulus* - XEglo, *E. urograndis* - XEuro, *B. pendula* - XBpen, *E. grandis* - XEgra, *A. mangium* - XAman.

Os polissacarídeos isolados por ambos os métodos foram utilizados para caracterização estrutural. A xilana isolada com solução alcalina foi utilizada para análise por metilação parcial para determinação de frequência de ligações e as xilanas isoladas com DMSO foram submetidas a análise de RMN de protão e GPC, uma vez que, apesar do

mais baixo rendimento de extracção, este método permite a preservação da estrutura original do polissacarídeo, particularmente dos grupos *O*-acetilo.

3.3.2.2 COMPOSIÇÃO EM MONOSSACARÍDEOS

A composição em monossacarídeos das hemiceluloses isoladas pelas duas metodologias descritas anteriormente encontra-se sumariada na TABELA 3.20.

TABELA 3.20 - Composição em monossacarídeos das hemiceluloses das madeiras isoladas pelas duas metodologias distintas: com solução KOH 10% (1) e com DMSO (2)

| Monossacarídeo | Fracção molar, mol % | | | | | | | | | |
|----------------|----------------------|----|-------|----|-------|----|-------|----|-------|----|
| | XEglo | | XEuro | | XBpen | | XEgra | | XAman | |
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| Ramnose | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| Arabinose | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 |
| Xilose | 89 | 92 | 91 | 94 | 93 | 96 | 90 | 92 | 94 | 95 |
| Manose | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Galactose | 6 | 6 | 6 | 5 | 2 | 1 | 6 | 6 | 2 | 2 |
| Glucose | 2 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 1 | 1 | 2 | 2 |

Os resultados obtidos indicam que ambas as hemiceluloses possuem um teor elevado em xilose. A xilose e galactose são os monossacarídeos maioritários no caso das espécies de *Eucalyptus*, sendo a razão galactose:xilose semelhante. Nos casos das xilanas das madeiras de *B. pendula* e *A. mangium* a proporção de galactose em relação à xilose é consideravelmente mais baixa, o que indicia diferenças estruturais significativas entre estas e as espécies *Eucalyptus*, tal como tinha sido já referido na secção referente à caracterização sumária das madeiras. Em todas as fracções isoladas, com excepção da espécie *E. urograndis*, foi detectado o monossacarídeo manose o que indica alguma contaminação com glucomananas. A presença de glucose nestas fracções tem como origem provável a fracção de glucomanana presente como contaminante nas xilanas isoladas. Entre as duas hemiceluloses isoladas através de metodologias diferentes não foram observadas diferenças significativas relativamente à composição em monossacarídeos. Em todas as xilanas isoladas pelo método suave com DMSO verificou-se que a proporção de xilose relativamente aos restantes monossacarídeos é superior à proporção observada nas

xilanas isoladas por extracção com KOH. A mesma contaminação com manose está presente nas xilanas isoladas pelo método com DMSO mas a proporção molar de ramnose e arabinose nesta fracção é desprezável, o que indica menor contaminação com outros polissacarídeos da parede celular.

3.3.2.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

3.3.2.3.1 ANÁLISE DE LIGAÇÕES

Para análise de ligações por metilação parcial foram utilizadas as fracções de xilanas isoladas com solução de KOH, processo durante o qual ocorre eliminação dos grupos substituintes *O*-acetilo em C-2 e C-3 das unidades de xilose; assim, é possível a metilação de todos os grupos hidroxilo não envolvidos em ligações. A metilação incompleta ocasionada pela baixa solubilidade das xilanas é um problema experimental muito comum que, neste trabalho foi minimizado por repetição da etapa de metilação tendo sido conseguida então a solubilização completa das xilanas. Os resultados da análise por metilação parcial das xilanas das madeiras das cinco espécies são apresentados na TABELA 3.21.

TABELA 3.21 - Resultados da análise de ligações das xilanas das madeiras

| Unidade estrutural deduzida | Abundância relativa, mol % | | | | |
|-----------------------------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | XEglo | XEuro | XBpen | XEgra | XAman |
| Xylp-(1→) | 1,0 | 1,3 | 0,9 | 2,8 | 0,7 |
| →4)-Xylp-(1→ | 86,3 | 83,7 | 90,2 | 83,2 | 86,2 |
| →2,4)-Xylp-(1→ | 12,3 | 14,5 | 8,5 | 13,6 | 12,8 |
| →3,4)-Xylp-(1→ | 0,4 | 0,5 | 0,4 | 0,4 | 0,3 |
| →4)-Glc p-(1→ | 1,9 | 0,7 | 1,5 | 0,5 | 1,3 |
| MeGlc pA-(1→ | 7,1 | 9,8 | 7,1 | 8,9 | 9,9 |
| →2)-MeGlc pA-(1→ | 2,5 | 2,3 | 0,0 | 2,4 | 0,0 |
| Galp-(1→ | 2,0 | 2,5 | 0,9 | 2,1 | 0,2 |
| →4)-Galp-(1→ | 1,3 | 3,8 | 1,0 | 1,2 | 1,5 |
| →2)-GalpA-(1→ | 0,5 | 0,4 | 0,9 | 1,1 | vest. |
| →2,4)-Rhap-(1→ | 1,0 | 1,4 | 0,8 | 1,7 | 0,1 |
| →3)-Rhap-(1→ | 0,4 | 0,4 | 0,9 | 0,8 | 0,4 |
| Araf-(1→) | 0,4 | 0,7 | 0,3 | 0,6 | 0,4 |

Os resultados da análise de ligações evidenciam o padrão de ligação típico entre unidades de xilose que constitui a cadeia principal das xilanas e demonstram que a ramificação da cadeia linear ocorre em *O*-2 da xilose nas cinco espécies. No caso da *B. pendula* a frequência desta substituição é menor em relação às das outras espécies. O ácido 4-*O*-metilglucurônico (MeGlcA) terminal está presente nas cinco xilanas, sendo mais abundante nos casos das espécies *E. urograndis* e *A. mangium*, tal como é evidenciado na FIGURA 3.14.

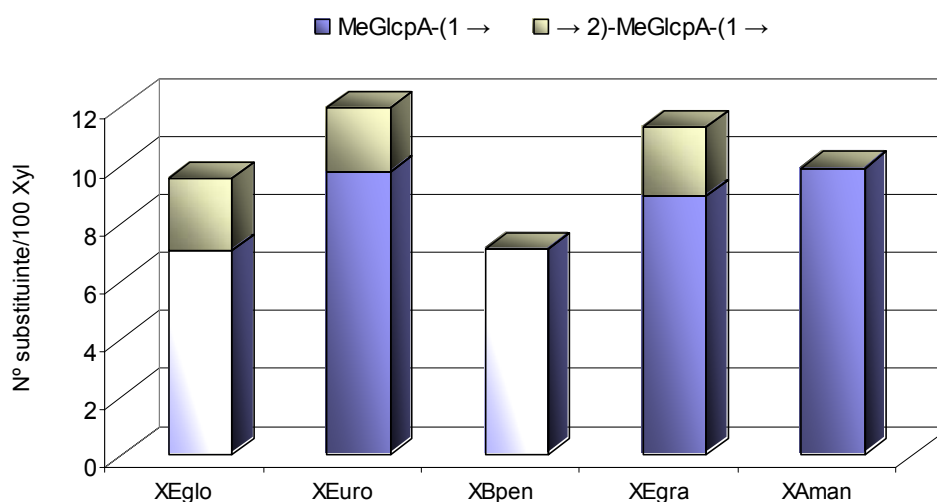


FIGURA 3.14 - Abundância relativa de unidades de ácido urônico substituintes nas xilanas das madeiras

A unidade estrutural $[\rightarrow 2)\text{-MeGlc}p\text{A}-(1\rightarrow]$ foi detectada apenas nas xilanas das espécies de *Eucalyptus* sugerindo que a presença de MeGlcA não terminal é uma característica particular das espécies de *Eucalyptus*. Em simultâneo, foi detectada a presença do resíduo terminal de Galp em quantidades significativas apenas nestas espécies e em proporções próximas das obtidas para o MeGlcA não terminal. Estes dados indicam que a cadeia principal de xilanas das madeiras de *E. globulus*, *E. urograndis* e *E. grandis* é ramificada em *O*-2 com MeGlcA substituído em *O*-2 com galactose (fragmento estrutural 2-*O*- α -D-galactopiranosil-4-*O*-metil- α -D-glucurono)-D-xilana) tal como foi constatado previamente para a xilana do *E. globulus* [197]. As unidades de MeGlcA substituídas em *O*-2 representam entre 19 e 26% da totalidade de unidades MeGlcA nas xilanas (TABELA 3.21). A unidade estrutural $[\rightarrow 2)\text{-MeGlc}p\text{A}-(1\rightarrow]$ não foi detectada nos casos das xilanas

de *B. pendula* e *A. mangium*. De acordo com resultados anteriormente publicados [198], o MeGlcA pode encontrar-se substituído em *O*-2 tanto por galactose terminal ([Galp-(1→)]) como por galactose ou glucose substituídas ([→4)-GalpA-(1→], [→4)-GlcP-(1→]). Estas unidades foram detectadas também na análise de ligações das xilanas mas, uma vez que foram detectadas nas cinco espécies, não se pode concluir acerca da sua presença exclusiva nas xilanas de *Eucalyptus*.

A presença das unidades estruturais [Araf-(1→], [→2,4)-Rhap-(1→] e [→4)-GalpA-(1→] e a pequena diferença entre a abundância de resíduos MeGlcA não terminal e de Galp terminal sugere, de acordo com resultados anteriormente publicados [198], a presença de fragmentos de arabinoramnogalactana ligados à cadeia de xilana através da unidade MeGlcA. Embora com algumas diferenças de proporção entre os resíduos, este resultado é semelhante ao obtido num trabalho publicado recentemente propondo que a posição *O*-2 do resíduo de MeGlcA na xilana de *E. globulus* é o ponto de ligação com outros polissacarídeos da parede celular [198]. No entanto, no caso da espécie *E. urograndis*, a quantidade de Galp terminal é superior à de MeGlcA substituído e a quantidade de [→4)-Galp-(1→] presente é consideravelmente superior aos valores encontrados para as outras espécies. Estes dados sugerem a presença de pectinas na fracção de xilanas isolada, sendo a contaminação mais abundante no caso da xilana da espécie de *E. urograndis*. Por outro lado, os dados de análise de ligações da xilana de *B. pendula* e *A. mangium* demonstram também a presença de [Araf-(1→], [→2,4)-Rha-(1→] e [→4)-GalpA-(1→] enquanto que o resíduo de MeGlcA não terminal não foi detectado. Mais uma vez, os dados sugerem que, pelo menos uma parte destes resíduos, é proveniente de material pécico originalmente presente na madeira e que permaneceu após o isolamento da holocelulose.

As unidades estruturais [→2)-GalpA-(1→] e [→3)-Rhap-(1→] com a mesma ou semelhante proporção molar são, muito provavelmente, provenientes do fragmento estrutural terminal [→3)- α -L-Rhap-(1→2)- α -D-GalpA-(1→4)-D-Xylp] já detectado na xilana de madeira de bétula [292] e também encontrado na xilana de *E. globulus* [198]. No caso da xilana de *B. pendula*, a proporção molar desta estrutura é igual à proporção do terminal não redutor [Xylp-(1→)], o que significa que cada cadeia de xilana contém o referido fragmento terminal. No entanto, no caso das madeiras das outras espécies, a proporção molar do fragmento [→3)- α -L-Rhap-(1→2)- α -D-GalpA-(1→4)-D-Xylp] é

inferior à proporção molar do terminal não redutor [Xylp-(1→)], pelo que se sugere que, neste caso, é mais comum a presença do terminal redutor [→4-Xylp] (unidade não detectada por GC-MS).

Os resultados apresentados na TABELA 3.21 mostram uma diferença entre a frequência da unidade [→2,4)-Xylp-(1→] e a soma das frequências das unidades [MeGlcA-(1→] e [→2)-MeGlcA-(1→]. Esta discrepância pode ser devida à presença de grupos acetilo remanescentes na posição *O*-2 na cadeia de xilana, mesmo após o processo de isolamento. Da mesma forma, a presença do resíduo [→3,4)-Xylp-(1→] em pequenas proporções parece dever-se à presença do grupo acetilo na posição *O*-3. Por outro lado, não é excluída a hipótese de as unidades minoritárias [Araf-(1→)], [→2,4)-Rhap-(1→], [→4)-Galp-(1→] e [→4)-GlcA-(1→]) ocorrerem em C-2 ou C-3 da xilose.

3.3.2.3.2 RMN DE ^1H

A espectroscopia de RMN de protão das xilanas isoladas por extracção suave da holocelulose com DMSO permitiu reforçar algumas das conclusões anteriormente retiradas por análise de ligações por metilação. Foi igualmente obtida informação sobre o padrão de substituição da cadeia de xilana com grupos acetilo. A ressonância dos protões em diferentes ambientes químicos foi atribuída com base em literatura publicada recentemente [198,200,293,294]. Os espectros de RMN de protão na região 4,2 a 5,5 ppm e a designação das regiões utilizadas para integração dos protões nos diferentes fragmentos estruturais são apresentados na FIGURA 3.15.

A região dos protões anoméricos (5,2-5,4 ppm) mostra que a unidade MeGlcA terminal é abundante nas xilanas das cinco espécies. Por outro lado, as xilanas das espécies *Eucalyptus* apresentam adicionalmente a unidade estrutural [→2)-MeGlcA-(1→] (sinal a cerca de 5,4 ppm) não detectada nas xilanas de *B. pendula* e *A. mangium*, em acordo com os resultados obtidos por metilação.

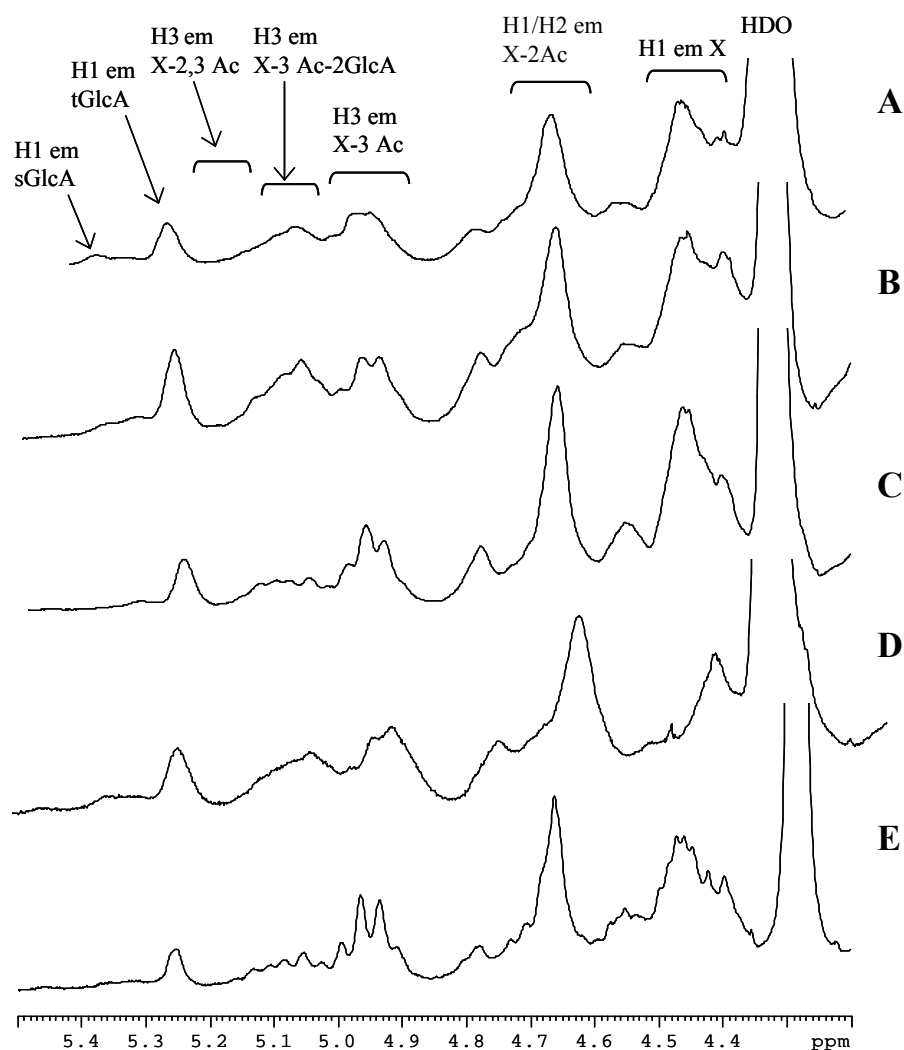


FIGURA 3.15 - Expansão do espectro de RMN de ^1H das xilanas das madeiras de *E. globulus* (A), *E. urograndis* (B), *B. pendula* (C), *E. grandis* (D) e *A. mangium* (E) (em D_2O)

X – Unidades de xilose sem substituintes;
 X-2Ac, X-3Ac e X-2,3Ac – Unidades de xilose com substituição por OAc em O-2, O-3, O-2 e O-3, respectivamente;
 X-3Ac-2GlcA – Unidades com substituição simultânea em O-3 por OAc e em O-2 por MeGlcA
 tGlcA - Unidade MeGlcA terminal;
 sGlcA - GlcA com substituição em O-2;
 sGlcA - MeGlcA com substituição em O-2;

O grau de substituição com grupos acetilo (número de grupos acetilo substituintes/100 unidades de xilose) foi estimado através dos dados de RMN de próton para as xilanas das cinco madeiras. Os valores são de 51%, para o *E. globulus* e *E. urograndis*, 54% para o *E. grandis* e 48% para as espécies *B. pendula* e *A. mangium*. A abundância relativa de cada tipo de grupo acetilo é indicada na FIGURA 3.16.

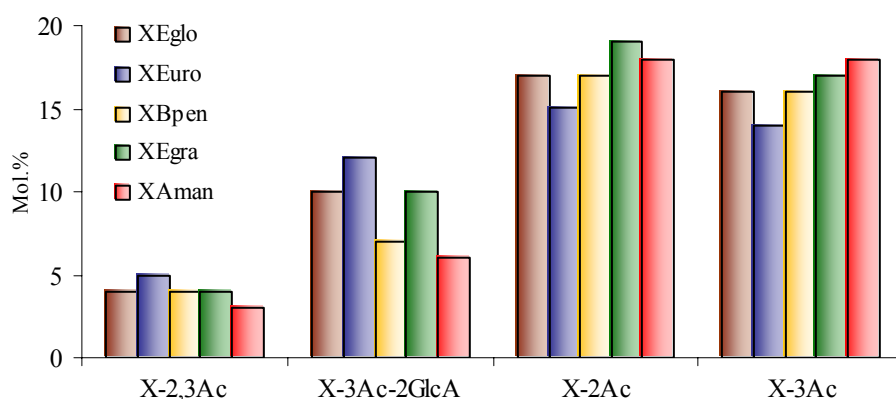


FIGURA 3.16 - Distribuição de grupos acetilo e abundância relativa por 100 unidades de xilose (mol %) nas xilanas das madeiras

X-2Ac, X-3Ac e X-2,3Ac – Unidades de xilose com substituição por OAc em *O*-2, *O*-3, *O*-2 e *O*-3, respectivamente;

X-3Ac-2GlcA – Unidades com substituição em *O*-3 por OAc e em *O*-2 por MeGlcA

Tal como esperado, as unidades de xilose acetiladas em *O*-2 ou *O*-3 são as mais abundantes entre todos os tipos de unidades acetiladas (15-17% cada). Entre as cinco xilanas não foram encontradas diferenças significativas na distribuição de grupos acetilo com exceção de unidades acetiladas em *O*-3 com substituição simultânea em *O*-2 com MeGlcA (X-3Ac-2GlcA). Comparativamente com a *B. pendula* e *A. mangium*, as xilanas de *Eucalyptus* apresentam superior frequência (10-12%) destas unidades. Esta observação sugere que quase todos os grupos MeGlcA se encontram em unidades acetiladas em *O*-3. As unidades de xilose acetiladas simultaneamente em *O*-2 e *O*-3 (X-2,3Ac) representam cerca de 5% da totalidade de unidades de xilose.

3.3.2.3.3 CROMATOGRAFIA DE PERMEÇÃO EM GEL

O peso molecular das xilanas isoladas com DMSO foi determinado por cromatografia de permeação em gel. Os cromatogramas das xilanas das cinco madeiras são apresentados em simultâneo na FIGURA 3.17 e os valores de peso molecular são apresentados na TABELA 3.22.

O peso molecular das xilanas das madeiras de *E. globulus* e *E. urograndis* é igual e consideravelmente superior ao peso molecular da xilana de *E. grandis*, demonstrando a

variabilidade encontrada dentro do género *Eucalyptus*. A xilana de *A. mangium* possui massa molecular mais elevada a seguir aos eucaliptos. Entre todas as espécies, a *B. pendula* apresenta o valor mais baixo.

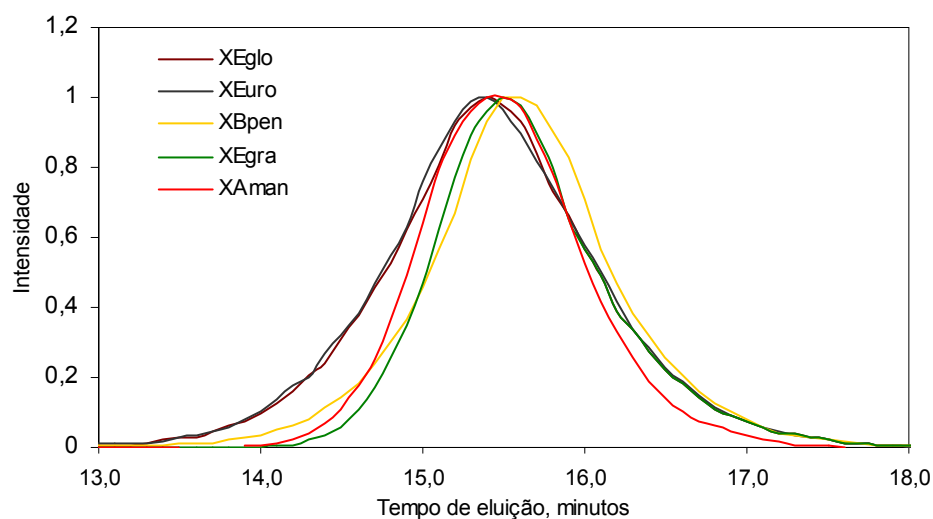


FIGURA 3.17 - Cromatogramas de permeação em gel das xilanas das madeiras

TABELA 3.22 - Peso molecular médio ponderado das xilanas das madeiras

| Xilana | \overline{M}_w / kDa |
|--------|------------------------|
| XEglo | 31 |
| XEuro | 31 |
| XBpen | 24 |
| XEgra | 25 |
| XAman | 28 |

3.3.2.3.4 CARACTERIZAÇÃO DA XILANA DE *E. GLOBULUS* POR LEX/SEC/ESI-MS

A xilana de *E. globulus*, dada a relevância da sua madeira como matéria-prima da indústria nacional de pasta e papel, foi submetida a estudos estruturais mais detalhados recorrendo a espectrometria de massa com ionização por electrospray (ESI-MS). Considerando as potencialidades de aplicação de ESI-MS a oligossacarídeos e as particularidades estruturais da xilana desta espécie, desenvolveu-se um estudo aprofundado da estrutura dos xilo-oligossacarídeos provenientes da hidrólise ácida parcial da xilana

isolada da madeira de *E. globulus*, tendo sido aplicada pela primeira vez esta técnica a XOS acetilados.

A espectroscopia de massa com ionização por electrospray (ESI-MS) foi aplicada recentemente na identificação de xilo-oligossacarídeos (XOS) obtidos por hidrólise ácida parcial materiais não lenho-celulósicos [295-298]. Esta técnica permitiu a identificação de oligossacarídeos neutros de xilose (Xyl) e xilo-oligossacarídeos substituídos com ácido 4-*O*-metilglucurónico (MeGlcA) e ácido glucurónico, cuja estrutura foi confirmada por estudos de fragmentação (MS/MS) dos iões obtidos. De facto, com o objectivo de identificação e/ou uma melhor caracterização de cada um dos XOS, é possível induzir a fragmentação de um ião específico por selecção da razão m/z , obtendo-se o espectro MS/MS desse ião. Cada ião obedece a um padrão de fragmentação que é típico de cada classe de oligossacarídeos o que permite a sua elucidação estrutural. Assim, através do espectro MS/MS é possível a confirmação ou identificação dos iões que se observam no espectro MS.

3.3.2.3.4.1 HIDRÓLISE ÁCIDA E FRACCIONAMENTO POR LEX/SEC

A xilana da madeira de *E. globulus* obtida pelo método de isolamento com DMSO (previamente caracterizada por análise de monossacarídeos, secção 3.3.2.2) foi parcialmente hidrolisada com ácido trifluoracético e os xilo-oligossacarídeos (XOS) separados por cromatografia de exclusão molecular com troca de ligando (LEX/SEC) conforme descrito na secção de Materiais e Métodos.

Com o objectivo de conhecer o tempo de retenção aproximado de monossacarídeos e oligossacarídeos neutros (desde duas até cinco unidades) e de oligossacarídeos ácidos, prepararam-se soluções padrão destes compostos que foram analisadas nas mesmas condições em que se realizou o fraccionamento da mistura de XOS.

Os XOS da madeira de *E. globulus* eluíram em cinco fracções diferentes, conforme demonstra o cromatograma obtido (FIGURA 3.18). Com base no comportamento cromatográfico dos padrões nos ensaios preliminares, os sinais de pouca intensidade no cromatograma correspondentes às fracções **A** a **D** foram inicialmente atribuídos à eluição de XOS neutros com diferentes graus de polimerização: **A** - predominantemente monómeros, **B**-dímeros, **C**-trímeros e **D**-tetrameros/pentameros. A fracção mais abundante

(fracção **E**) foi atribuída à eluição de XOS com grupo ácido. As cinco fracções foram recolhidas e analisadas por ESI-MS. A fracção com tempo de eluição entre 9 a 10 minutos é provavelmente composta por XOS de peso molecular superior a 1500 Da e não foi recolhida para posterior análise.

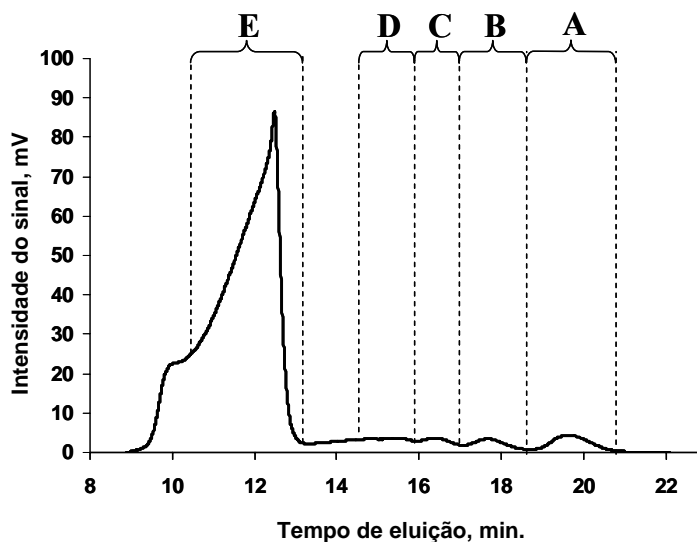


FIGURA 3.18 - Cromatograma do hidrolisado da xilana de *E. globulus*

3.3.2.3.4.2 ANÁLISE POR ESI-MS

Os espectros de ESI-MS das fracções de XOS **A** a **D** são apresentados na FIGURA 3.19. Uma vez que os espectros de ESI-MS foram adquiridos no modo positivo, os iões moleculares obtidos dos XOS surgem como espécies catiónicas ($[M+Na]^+$) [295,297], pelo que a massa destes corresponde à massa da molécula acrescido de 23 unidades. Os iões observados nos espectros de ESI-MS das fracções neutras e os fragmentos de xilana propostos são apresentados na TABELA 3.23.

Pela comparação dos espectros de ESI-MS é possível verificar um decréscimo da massa molecular dos iões da fracção **D** para a **A**, ou seja, à medida que o tempo de retenção aumenta. Estas observações estão de acordo com a previsão realizada pela comparação com padrões.

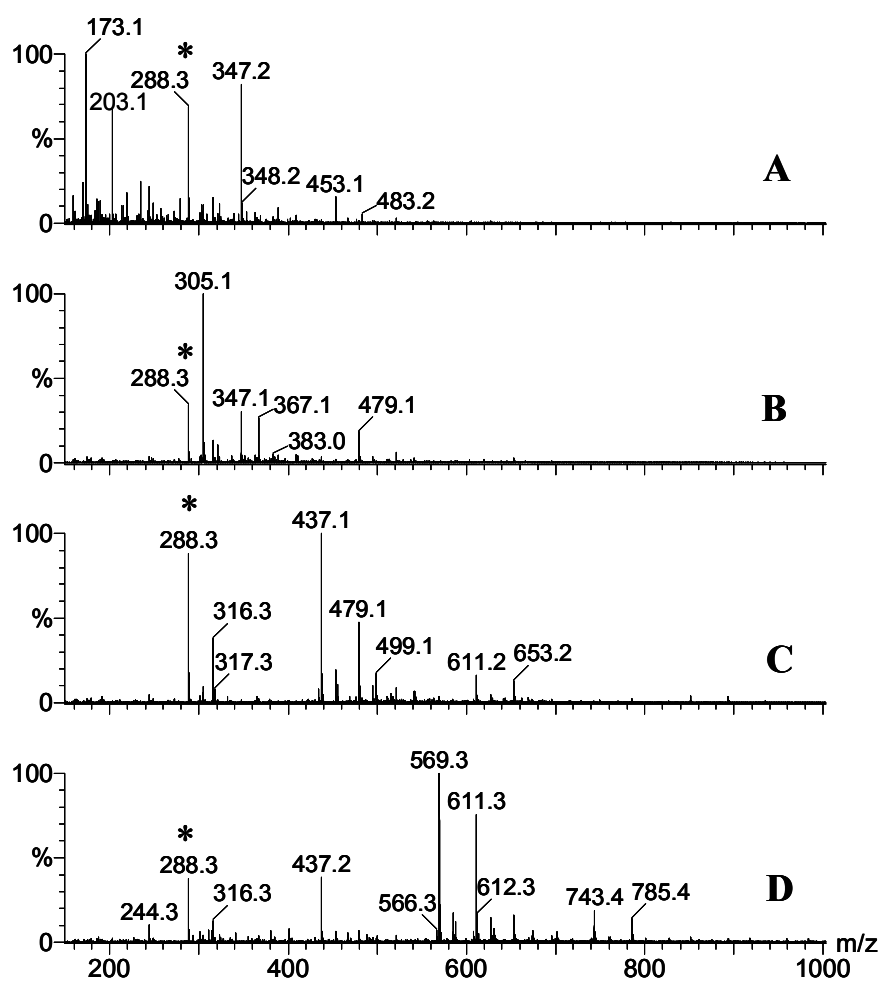


FIGURA 3.19 - Espectros de ESI-MS dos XOS das frações **A-D** separadas por LEX/SEC
* impureza do solvente

TABELA 3.23 - XOS atribuídos aos iões $[M+Na]^+$ observados nos espectros de ESI-MS das frações neutras

| $[M+Na]^+$ | Nº de grupos <i>O</i> -acetilo, n | | | |
|----------------------------------|-----------------------------------|-----|-----|-----|
| | 0 | 1 | 2 | 3 |
| Hex | 203 | | | |
| XylAc _n | 173 | 215 | | |
| Xyl ₂ Ac _n | 305 | 347 | 389 | |
| Xyl ₃ Ac _n | 437 | 479 | 521 | |
| Xyl ₄ Ac _n | 569 | 611 | 653 | 695 |
| Xyl ₅ Ac _n | 701 | 743 | 785 | 827 |
| Xyl ₆ Ac _n | | | 917 | 959 |

O espectro de ESI-MS da fracção **A** apresenta o ião mais abundante com m/z 173 que é atribuído ao monómero de xilose. O dímero da xilose (Xyl_2), correspondente ao ião com m/z 305, está também presente em baixa abundância. Os iões com m/z 347 e 389 possuem uma diferença de massa de 42 e 84 Da relativamente ao ião de Xyl_2 . Estes iões foram atribuídos ao dímero de xilose com um (Xyl_2Ac) e dois (Xyl_2Ac_2) grupos acetilo, respectivamente. O ião abundante com m/z 203 foi atribuído a uma unidade de hexose (Hex) podendo esta ser galactose ou glucose.

No espectro de ESI-MS da fracção **B**, os iões maioritários observados a m/z 305 e 347 correspondem a Xyl_2 e Xyl_2Ac , respectivamente. O ião di-acetilado Xyl_2Ac_2 com m/z 389 encontra-se em baixa abundância. Considerando que a diferença de massa do ião com m/z 479 e de Xyl_2Ac é a correspondente a uma unidade interna de xilose, 132 Da, este ião foi identificado como Xyl_3Ac . Da mesma forma, o ião a m/z 521 possui 42 Da de diferença relativamente a Xyl_3Ac pelo que foi atribuído ao trímero di-acetilado da xilose (Xyl_3Ac_2). O espectro de ESI-MS da fracção **C** apresenta o ião mais abundante a m/z 437, atribuído a Xyl_3 . O segundo ião mais abundante no espectro (m/z 479) corresponde a Xyl_3Ac . O dímero de xilose contendo dois grupos acetilo (Xyl_3Ac_2) é observado a m/z 521. Em menor abundância surgem os iões correspondentes a Xyl_4Ac (m/z 611) e Xyl_4Ac_2 (m/z 653).

No espectro de ESI-MS da fracção **D** os iões a m/z 569 (Xyl_4) e 611 (Xyl_4Ac) são os predominantes. Outros XOS com superior grau de polimerização, mas em menor abundância, são observados a m/z 701 (Xyl_5), 743 (Xyl_5Ac), 785 (Xyl_5Ac_2), 827 (Xyl_5Ac_3), 917 (Xyl_6Ac_2) e 959 (Xyl_6Ac_3).

A fracção com tempo de retenção mais baixo (fracção **E**), cujo espectro é apresentado na FIGURA 3.20 apresenta iões no intervalo m/z de 400 até 1200. A TABELA 3.24 resume as estruturas propostas para os XOS observados no espectro de ESI-MS desta fracção.

Considerando a atribuição prévia desta fracção a XOS com grupo MeGlcA, os iões moleculares observados a m/z 495, 627, 759, 891, 1023 e 1155 correspondem a XOS substituídos com uma unidade de MeGlcA: $\text{Xyl}_{2-7}\text{MeGlcA}$. Os iões com diferença de massa de 42 Da relativamente aos anteriores são atribuídos a XOS com um grupo acetilo $\text{Xyl}_{2-7}\text{AcMeGlcA}$ (m/z 537, 669, 801, 933, 1065 e 1197). Estes XOS são os iões predominantes na fracção **E**. Considerando o conhecimento prévio de que nas xilanas da madeira o grupo MeGlcA está localizado na posição *O*-2 da unidade de xilose e que,

existindo grupo acetilo, este pode encontrar-se em *O*-3 na mesma unidade, alguns dos XOS do tipo $\text{Xyl}_{2-7}\text{AcMeGlcA}$ possuem, provavelmente, ambos os substituintes na mesma unidade de xilose.

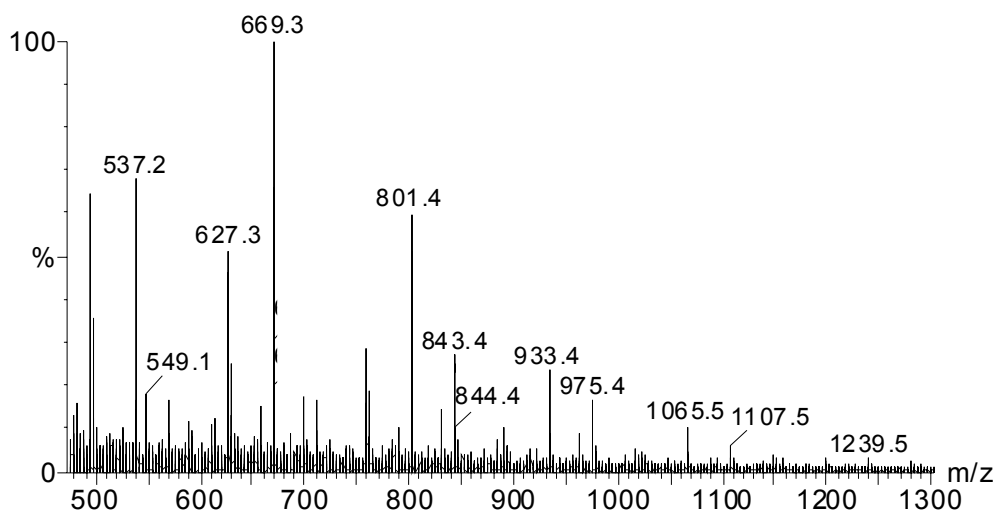


FIGURA 3.20 - Espectro de ESI-MS dos XOS da fracção E separada por HPLC preparativo

TABELA 3.24 - XOS atribuídos aos iões $[\text{M}+\text{Na}]^+$ observados nos espectros de ESI-MS da fracção ácida

| $[\text{M}+\text{Na}]^+$ | Nº de grupos <i>O</i> -acetilo, n | | | |
|---|-----------------------------------|------|------|------|
| | 0 | 1 | 2 | 3 |
| $\text{Xyl}_2\text{Ac}_n\text{MeGlcA}$ | 495 | 537 | 579 | |
| $\text{Xyl}_3\text{Ac}_n\text{MeGlcA}$ | 627 | 669 | 711 | |
| $\text{Xyl}_4\text{Ac}_n\text{MeGlcA}$ | 759 | 801 | 843 | 885 |
| $\text{Xyl}_5\text{Ac}_n\text{MeGlcA}$ | 891 | 933 | 975 | 1017 |
| $\text{Xyl}_6\text{Ac}_n\text{MeGlcA}$ | 1023 | 1065 | 1107 | |
| $\text{Xyl}_7\text{Ac}_n\text{MeGlcA}$ | 1155 | 1197 | | |
| $\text{Xyl}_2\text{Ac}_n\text{MeGlcA}_2$ | 685 | | | |
| $\text{Xyl}_3\text{Ac}_n\text{MeGlcA}_2$ | 817 | | | |
| $\text{Xyl}_4\text{Ac}_n\text{MeGlcA}_2$ | 949 | | | |
| $\text{Xyl}_2\text{Ac}_n\text{MeGlcAHex}$ | 657 | 699 | | |
| $\text{Xyl}_3\text{Ac}_n\text{MeGlcAHex}$ | 789 | 831 | | |
| $\text{Xyl}_4\text{Ac}_n\text{MeGlcAHex}$ | 921 | 963 | | |

No espectro da fracção E são também observáveis iões relativos a XOS contendo dois grupos acetilo, $\text{Xyl}_{2-7}\text{Ac}_2\text{MeGlcA}$ (m/z 579, 711, 843, 975 e 1107). Os iões com m/z 885 e 1017 correspondem a XOS com três grupos acetilo, respectivamente, $\text{Xyl}_4\text{Ac}_3\text{MeGlcA}$ e $\text{Xyl}_5\text{Ac}_3\text{MeGlcA}$. Foram ainda detectados iões correspondentes a XOS substituídos com duas unidades de MeGlcA vicinais a m/z 685 ($\text{Xyl}_2\text{MeGlcA}_2$), 817 ($\text{Xyl}_3\text{MeGlcA}_2$) e 949 ($\text{Xyl}_4\text{MeGlcA}_2$). A identificação deste tipo de estruturas foi anteriormente proposto através de MALDI-MS para o caso da glucuronoxilana de madeira de abeto [299]. O espectro de ESI-MS desta fracção mostra ainda a presença, em baixa abundância relativa, de outro grupo de XOS com características distintas das anteriores. Tratam-se de XOS substituídos por uma unidade de MeGlcA ligado a uma unidade de hexose: $\text{Xyl}_{2-4}\text{MeGlcAHex}$ (m/z 657, 789 e 921). A ocorrência deste tipo de estrutura na xilana de *E. globulus* foi inicialmente proposta com base na análise por metilação parcial e RMN [197,198] e recentemente confirmada com recurso a ESI-MS e ESI-MS/MS [298]. No mesmo espectro, foram também identificados os XOS correspondentes acetilados.

3.3.2.3.4.3 ANÁLISE POR ESI-MS/MS

Nesta secção são apresentados e discutidos os dados referentes aos espectros de ESI-MS/MS de vários iões de XOS neutros e acídicos com vários graus de acetilação propostos através dos espectros de ESI-MS.

A fragmentação de XOS neutros e acídicos envolve a clivagem da ligação glicosídica. A perda de uma unidade de xilose no terminal não redutor (Xyl_{nr}) corresponde à perda de massa de 132 Da, formando um ião do tipo Y, enquanto que a perda da mesma unidade do terminal redutor (Xyl_{r}) ocorre com uma perda de 150 Da, formando um ião do tipo B. Também podem ocorrer outras clivagens no anel segundo esquematizado na FIGURA 3.21, mas os fragmentos mais comuns em espectros MS/MS de XOS são os fragmentos do tipo B e Y. A fragmentação de XOS acídicos ocorre maioritariamente por perda do resíduo ácido, o que permite a identificação da unidade substituinte [295,297].

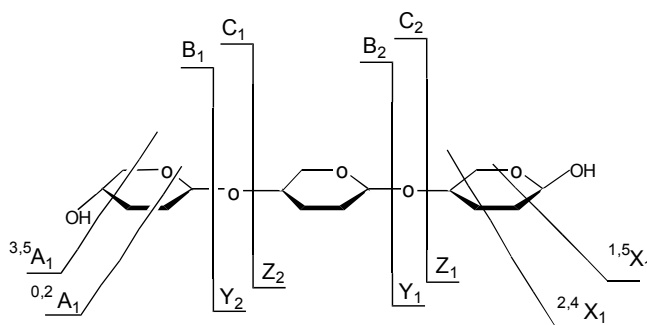


FIGURA 3.21 - Representação esquemática do tipo de clivagem possível dos XOS segundo a nomenclatura desenvolvida por Domon e Costello [300]

Padrão de fragmentação dos XOS neutros acetilados

O espectro MS/MS do íon m/z 347 (atribuído anteriormente a Xyl_2Ac), apresentado na FIGURA 3.22, mostra a perda abundante de 60 Da do íon precursor. Apesar desta perda poder ser originada tanto pela eliminação de ácido acético (proveniente do grupo acetilo) como pela fragmentação do anel do tipo $^{0,2}\text{A}_n$ (FIGURA 3.21), a elevada abundância relativa do íon fragmento (devido à perda de 60 Da) sugere que seja atribuída à perda de grupo acetilo, já que as quebras do anel são pouco abundantes [295].

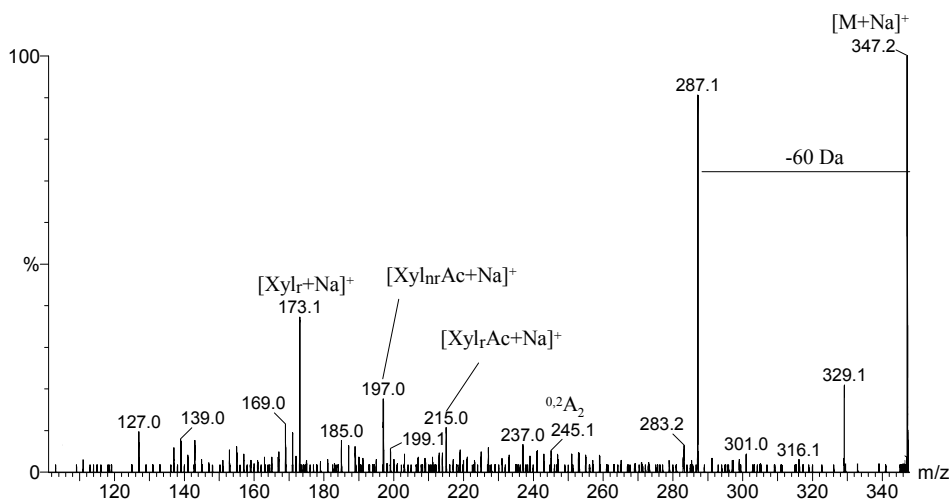


FIGURA 3.22 - Espectro de ESI-MS/MS do XOS Xyl_2Ac (Xyl_{nr} - unidade de xilose do terminal não redutor; Xyl_{r} - unidade de xilose do terminal redutor)

O grupo acetilo deste XOS pode estar localizado em quatro posições distintas, o que significa que poderá ocorrer contribuição de quatro isómeros prováveis para a abundância do ião molecular. O ião com m/z 215 (formado pela perda de Xyl_{nr} , 132 Da) indica a presença do isómero em que o terminal não redutor do XOS não se encontra substituído e o ião com m/z 197 (formado pela perda de Xyl_{r} , 150 Da), sugere, por sua vez, a presença do isómero em que o terminal redutor do XOS não se encontra substituído. A presença deste último isómero é confirmada pela presença do fragmento com m/z 173 $[\text{Xyl}+\text{Na}]^+$, formado pela perda do terminal não redutor acetilado (-174 Da).

Neste espectro é ainda detectado um fragmento pouco abundante (m/z 245) devido à perda de 102 Da (fragmentação do tipo $^{0,2}A_2$ do anel com um grupo acetilo na posição 2) indicando a presença de um isómero em que o grupo acetilo se encontra na posição 2 do terminal redutor. De facto, a diferenciação da localização do grupo acetilo (na posição 2 ou 3) só é possível quando este grupo se encontra na unidade do terminal redutor. Os espectros dos XOS com grau de polimerização superior a Xyl_2Ac (espectros não apresentados) demonstraram o mesmo padrão típico que o descrito anteriormente.

O espectro MS/MS do XOS Xyl_2Ac_2 com m/z 389 (FIGURA 3.23) apresenta fragmentos abundantes formados por perda de uma (-60 Da) e duas (-120 Da) moléculas de ácido acético. Esta perda combinada de dois grupos acetilo é a confirmação da presença de XOS di-acetilados.

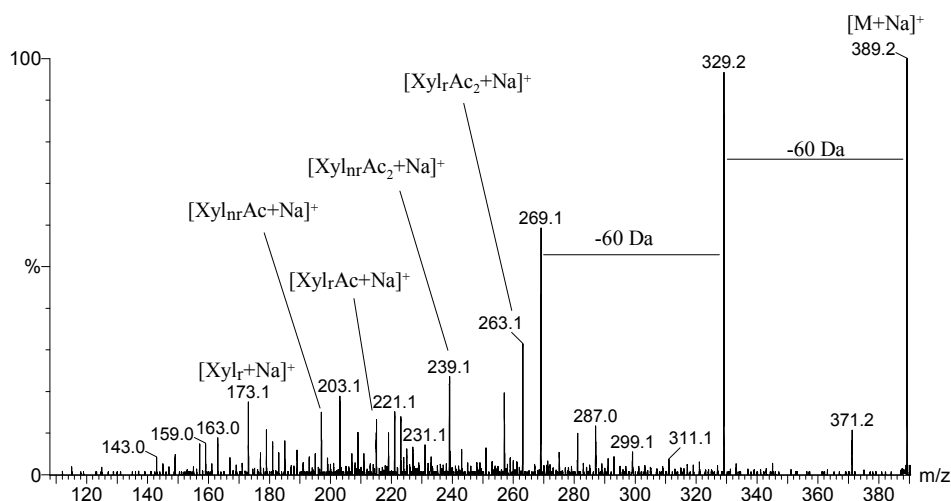


FIGURA 3.23 - Espectro de ESI-MS/MS do XOS Xyl_2Ac_2

A presença de dois grupos acetilo na cadeia origina seis isômeros possíveis que podem contribuir para a abundância relativa do íon molecular. A presença do fragmento com m/z 257 formado pela perda de uma unidade de Xyl_{nr} sugere a presença de um XOS em que os grupos acetilo estão ambos localizados na unidade do terminal redutor (FIGURA 3.24, I). É observado ainda o fragmento com m/z 287 originado pela fragmentação do tipo $^{0,2}\text{A}_2$ na unidade Xyl_{r} com grupo acetilo na posição 2. Os íons com m/z 239 e 173 (devido à perda de xilose) confirmam a presença do isômero em que a unidade do terminal redutor não possui grupos acetilo (FIGURA 3.24, II). Por outro lado, os íons com m/z 197 e 215 (FIGURA 3.24, III) sugerem a presença do isômero em que cada unidade de xilose possui um grupo acetilo.

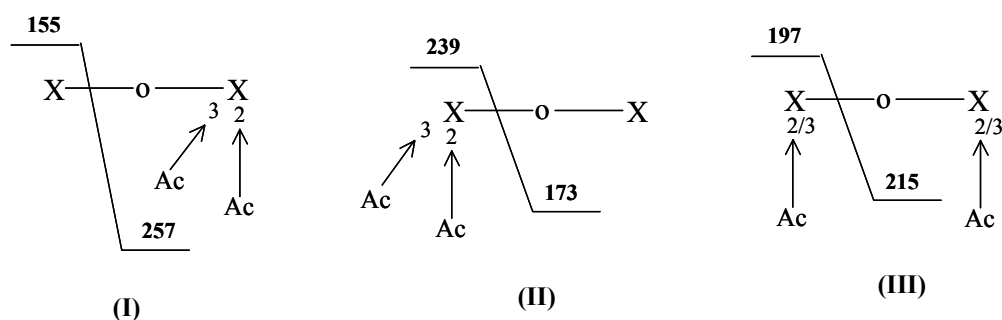


FIGURA 3.24 - Possibilidades de fragmentação dos isômeros do íon com m/z 389 (X-xilose, Ac- grupo acetilo)

O padrão de fragmentação dos Xyl_3Ac_2 e Xyl_4Ac_2 (espectros não apresentados) é semelhante ao descrito anteriormente para o Xyl_2Ac_2 . O padrão de fragmentação indica também a presença de diferentes isômeros posicionais. Estão presentes isômeros em que um grupo acetilo está localizado tanto a unidade de Xyl_{nr} como Xyl_{r} , isômeros com a unidade de xilose terminal livre de grupos acetilo e ainda isômeros cuja unidade terminal possui dois grupos acetilo.

Padrão de fragmentação dos xilo-oligosacarídeos acídicos do tipo $\text{Xyl}_n\text{Ac}_m\text{MeGlcA}$

Os espectros de MS/MS dos XOS mono-acetilados com a estrutura $\text{Xyl}_2\text{AcMeGlcA}$ e $\text{Xyl}_3\text{AcMeGlcA}$ são apresentados na FIGURA 3.25. O fragmento predominante é formado pela perda de MeGlcA (190 Da) a partir do íon precursor, tal como tinha sido já observado em XOS acídicos não acetilados [295]. O fragmento resultante da perda de grupos acetilo

como ácido acético não é o predominante, mas é observado em todos os espectros desta série de XOS.

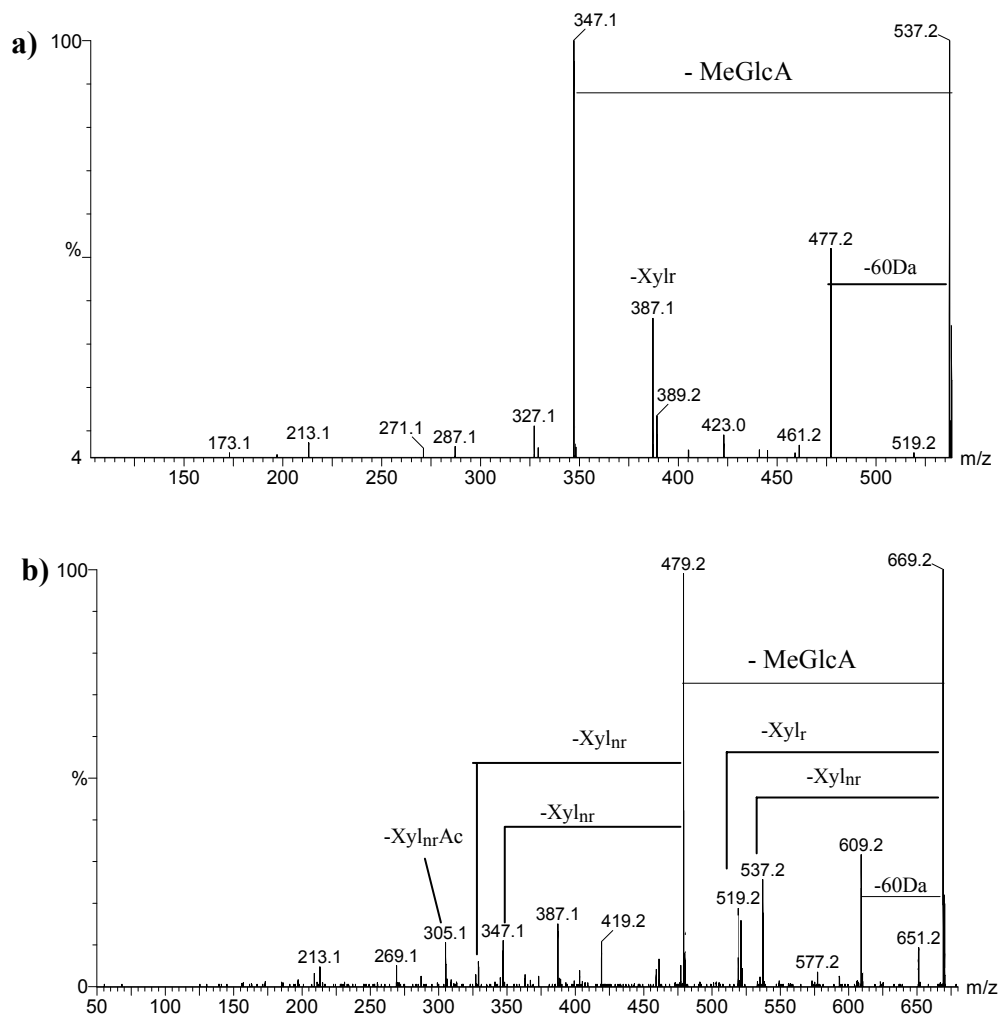


FIGURA 3.25 - Espectros de ESI-MS/MS dos XOS **a)** Xyl₂AcMeGlcA e **b)** Xyl₃AcMeGlcA (Xyl_r – unidade de xilose do terminal redutor)

O XOS Xyl₂AcMeGlcA (m/z 537, FIGURA 3.25 **a)**) pode ocorrer como seis isômeros, resumidos nas quatro estruturas diferentes apresentadas na FIGURA 3.26. Os fragmentos com m/z 405 e m/z 387 (formados pela perda de Xil_{Nr} e Xil_r, respectivamente) sugerem a presença de isômeros cuja unidade terminal não contém grupos acetilo (FIGURA 3.26, **I** e **III**) e a ausência de fragmentos com m/z 363 e m/z 345 sugere a ausência das estruturas **II** e **IV** (FIGURA 3.26). Considerando que a xilose se encontra substituída em C-2 por MeGlcA, as observações anteriores indicam que o grupo acetilo se encontra na posição 3 da mesma

unidade. No entanto, a semelhante abundância relativa dos fragmentos com m/z 305 e m/z 347 (formados pela perda de Xyl_{nr} e Xyl_{nr} acetilada, respectivamente) sugere que é igualmente provável a presença ou ausência de acetilação no resíduo de xilose substituída com MeGlcA.

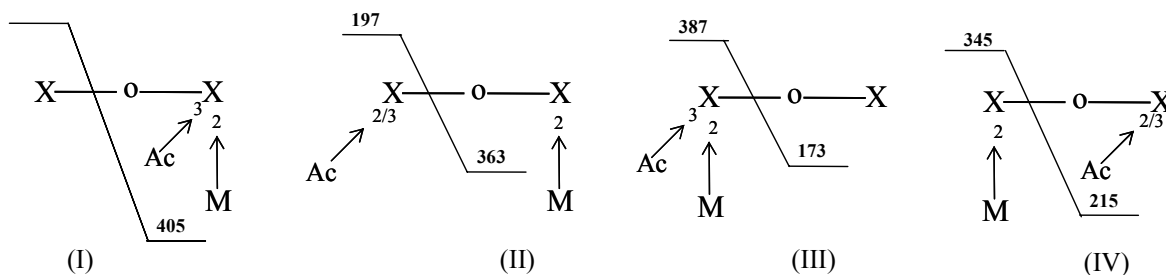
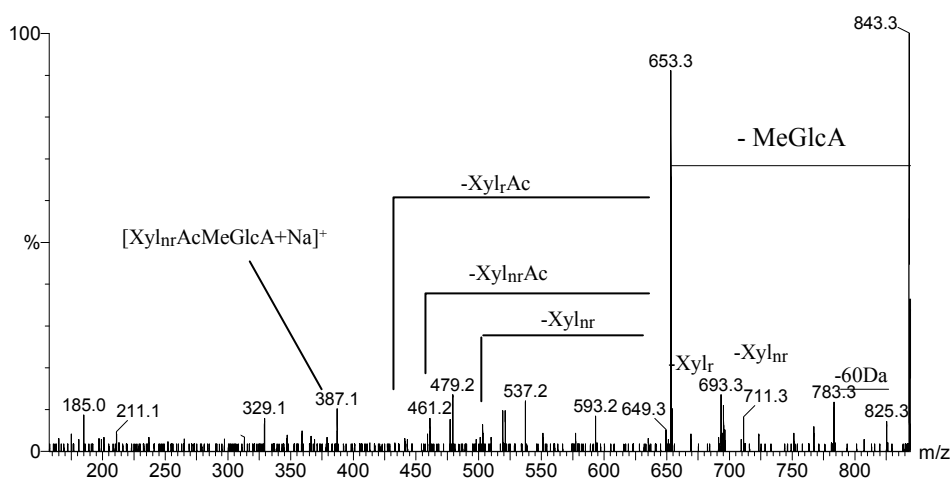


FIGURA 3.26 - Possibilidades de fragmentação dos isômeros do íon com m/z 537 (X-Xylose, Ac- grupo acetilo, M-MeGlcA)

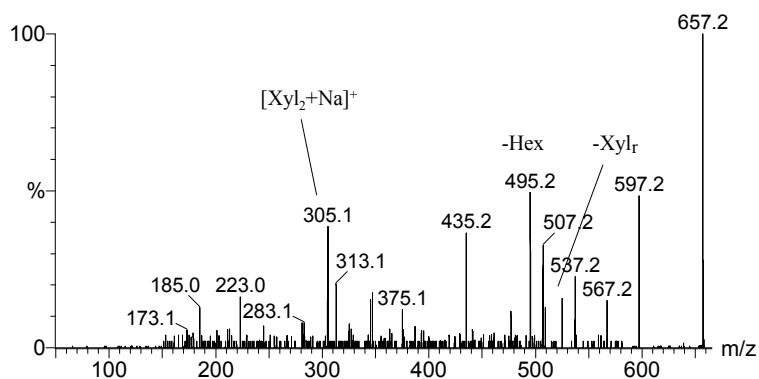
O espectro de MS/MS obtido para o íon com m/z 669 (FIGURA 3.25 **b**)), atribuído a $\text{Xyl}_3\text{AcMeGlcA}$, apresenta um padrão de fragmentação similar ao descrito anteriormente. Na mistura estão presentes XOS em que a unidade de xilose terminal não se encontra substituída uma vez que são detectados os fragmentos com m/z 519 e m/z 537, originados pela perda de, respectivamente, Xyl_{nr} (-132 Da) e Xyl_{r} (-150Da). Por outro lado, e à semelhança do XOS anterior, não são detectados os fragmentos resultantes da perda de xilose terminal com grupo acetilo.

O XOS ácido contendo dois grupos acetilo $\text{Xyl}_4\text{Ac}_2\text{MeGlcA}$ com m/z 843 (FIGURA 3.27) apresentam um padrão de fragmentação semelhante ao descrito anteriormente. As perdas mais abundantes são as correspondentes a 190 Da e a 60 Da a partir do precursor. A perda de Xyl_{nr} e Xyl_{r} é indicativa da presença de isômeros com a unidade terminal sem grupos acetilo. O íon com m/z 387 é atribuído ao fragmento $[\text{XylAcMeGlcA}+\text{Na}]^+$ confirmando, mais uma vez, a presença de um grupo acetilo na unidade de xilose substituída com MeGlcA e, provavelmente, ligada à unidade do terminal não redutor. A perda de uma unidade de xilose acetilada (XylAc) após a perda de MeGlcA sugere que um grupo acetilo pode estar na unidade do terminal redutor. Não podem, no entanto, ser excluídas outras possibilidades de localizações dos grupos acetilo, apesar de não terem sido encontradas evidências nesse sentido.

FIGURA 3.27 - Espectro de ESI-MS/MS do XOS $\text{Xyl}_4\text{Ac}_2\text{MeGlcA}$

Padrão de fragmentação dos xilo-oligossacarídeos acídicos do tipo $\text{Xyl}_n\text{MeGlcAHex}$

O espectro de MS/MS obtido para o XOS $\text{Xyl}_2\text{MeGlcAHex}$, com m/z 657 é apresentado na FIGURA 3.28.

FIGURA 3.28 - Espectro de ESI-MS/MS do XOS $\text{Xyl}_2\text{MeGlcAHex}$

Neste espectro é possível observar um íon com m/z 495 atribuído à perda de 162 Da, indicativo da presença de uma hexose. Por outro lado, os íons com m/z 597 (perda de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), 567 (perda de $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) e 537 (perda de $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$) são devidos à fragmentação do anel de hexose, característica típica destas unidades [301,302]. Além disso, apesar de não

ser visível no espectro apresentado na FIGURA 3.28 foi detectado o íon com m/z 185, correspondente a $[\text{hexose}+\text{Na}]^+$. Este espectro mostra ainda os íons com m/z 507 e 525 correspondentes, respectivamente, à perda de Xyl_{nr} e Xyl_{r} do tetramero $\text{Xyl}_2\text{MeGlcAHex}$ (FIGURA 3.29, I e II). O íon fragmento formado pela perda de MeGlcA (190 Da) a partir do íon precursor, característico dos XOS do tipo $\text{Xyl}_n\text{MeGlcA}$ [295,297] e o íon com m/z 375, identificado como $[\text{Hex-MeGlcA-H}_2\text{O}+\text{Na}]^+$, confirmam a presença de MeGlcA entre a unidade de xilose e a unidade de hexose.

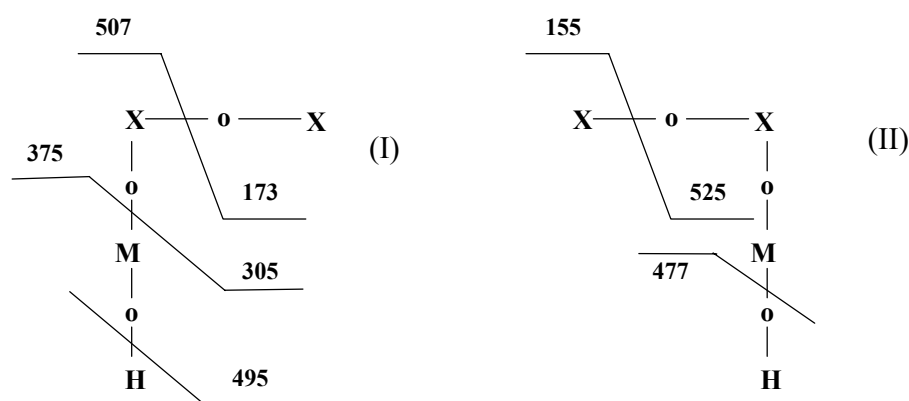


FIGURA 3.29 - Possibilidades de fragmentação dos isômeros do íon com m/z 657 $\text{Xyl}_2\text{MeGlcAHex}$

O espectro de MS/MS obtido para $\text{Xyl}_2\text{AcMeGlcAHex}$ (m/z 699) e $\text{Xyl}_3\text{AcMeGlcAHex}$ (m/z 831) são apresentados na FIGURA 3.30. Ambos os espectros exibem em maior abundância os fragmentos com m/z 639 e 771 formados pela perda de 60 Da a partir do íon precursor. Estes fragmentos resultam de dois tipos de fragmentação distintos: perda do grupo acetilo como ácido acético e fragmentação do anel da unidade de hexose (perda de $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), tal como foi descrito anteriormente para o $\text{Xyl}_2\text{MeGlcAHex}$. Os outros fragmentos atribuídos à perda de $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (-90 Da) e $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_4$ (-120 Da) e ainda de uma unidade de hexose (-162Da) a partir do íon precursor, característicos da fragmentação de hexoses [295,297], estão também presentes. A perda da unidade de MeGlcA (190 Da) só ocorre após a perda da unidade de hexose, reforçando a proposta para a estrutura deste tipo de XOS.

A presença de fragmentos resultantes da perda de Xyl_{nr} e Xyl_{r} indica a presença dos isômeros cuja unidade terminal não contém grupos acetilo. No espectro de $\text{Xyl}_2\text{AcMeGlcAHex}$, a ausência do fragmento formado pela perda de XylAc (-174 Da) e o

ião pouco abundante (m/z 507) devido à perda de XylAc (-192 Da) a partir do ião precursor, sugerem que o grupo acetilo está preferencialmente ligado ao resíduo de xilose que contém a ramificação MeGlcA-Hex. Em concordância com isto, estão presentes ainda os iões formados pela perda de hexose e Xyl_{nr} (m/z 405) e hexose e Xyl_r (m/z 387) e hexose.

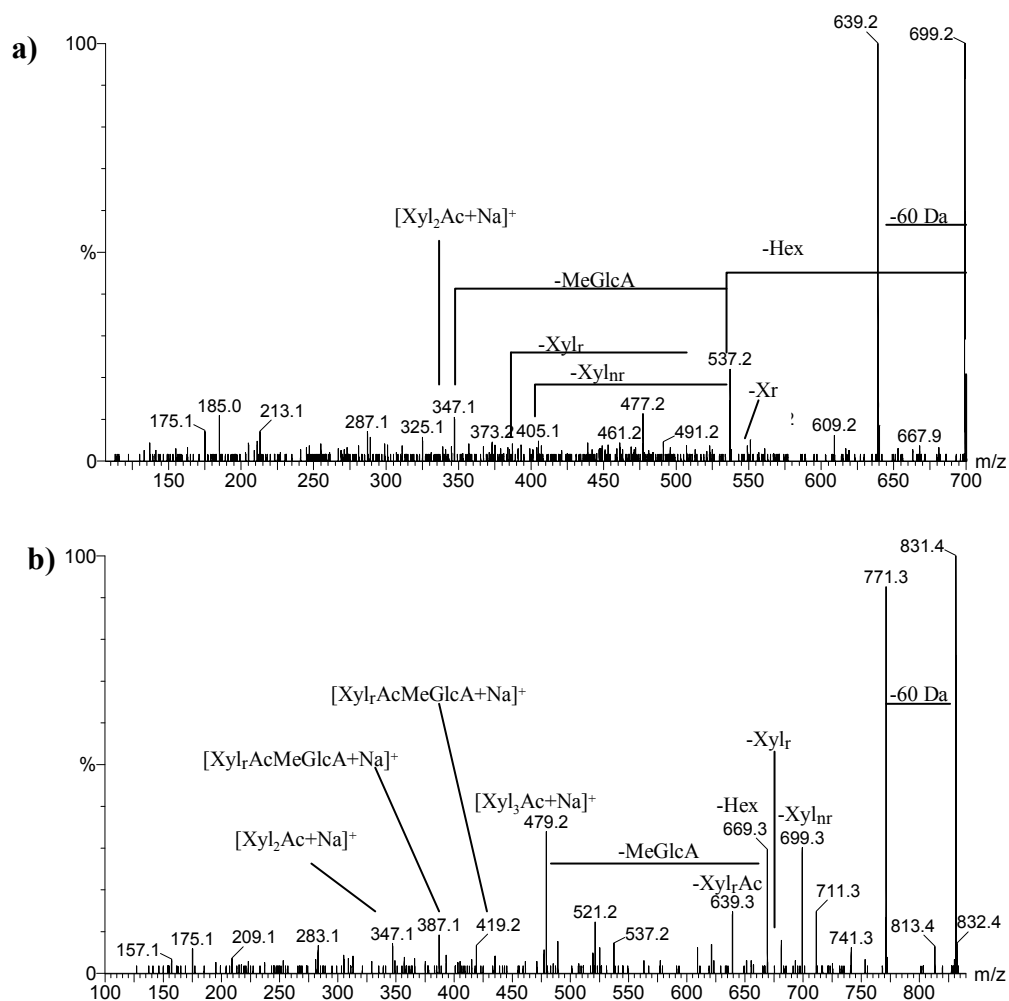


FIGURA 3.30 - Espectros de ESI-MS/MS dos XOS **a)** Xyl₂AcMeGlcAHex e **b)** Xyl₃AcMeGlcAHex

O padrão de fragmentação de Xyl₃AcMeGlcAHex demonstra a presença dos isômeros com as posições terminais substituídas com grupo acetilo e MeGlcA. O ião com m/z 639, originado pela eliminação de uma unidade de xilose acetilada do terminal redutor, permitiu verificar a existência de isômeros em que o grupo acetilo não se encontra ligado à mesma unidade de xilose que o MeGlcA; esta fragmentação mostra ainda que a xilose

terminal contém um grupo acetilo. Apesar de não terem sido identificados, não se poderá excluir a presença de isómeros com substituintes nas unidades interiores do oligossacarídeo.

3.3.3 CELULOSE

As celulosas das madeiras foram isoladas para análise por difracção de raios x com o objectivo de comparar as dimensões da célula unitária, tamanho médio do cristalito e grau de cristalinidade. Foi realizada a análise de monossacarídeos das celulosas isoladas para proceder aos cálculos do grau de cristalinidade com correcção do teor de monossacarídeos que não a glucose. As dimensões das regiões cristalinas foram calculadas a partir dos ângulos de difracção correspondentes às reflexões dos planos 002, 101, 101' e 040 e a largura média do cristalito foi determinada pela largura total a meia altura do máximo da reflexão 002 utilizando a equação de Scherrer [303]. Não foi possível determinar o comprimento médio do cristalito pelo facto de ocorrerem sobreposições de reflexões para ângulos de difracção baixos. A FIGURA 3.31 ilustra a célula unitária da celulose I (celulose nativa da madeira) segundo o modelo de Meyer-Mish e a TABELA 3.25 apresenta os resultados referentes aos três eixos da célula unitária (a, b e c), ângulo β e largura média do cristalito. A designação das celulosas das madeiras são designadas pela letra C seguida da designação abreviada da espécie: *E. globulus* - CEglo, *E. urograndis* - CEuro, *B. pendula* - CBpen, *E. grandis* - CEgra, *A. mangium* - CAman.

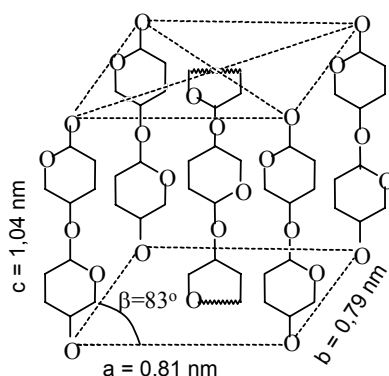


FIGURA 3.31 - Representação da célula unitária de celulose I de acordo com o modelo de Meyer-Mish com indicação das dimensões determinadas por difracção de raios x para a celulose de *E. globulus*

TABELA 3.25 - Dimensões da célula unitária (de acordo com o modelo de celulose I de Meyer-Mish) das celulosas das madeiras

| Celulose | a, Å | b, Å | c, Å | β , ° | d ₀₀₂ , Å |
|----------|------|------|------|-------------|----------------------|
| CEglo | 8,1 | 7,9 | 10,4 | 83 | 46,2 |
| CEuro | 8,0 | 7,9 | 10,4 | 84 | 46,0 |
| CBpen | 8,0 | 7,9 | 10,4 | 85 | 44,3 |
| CEgra | 8,0 | 7,9 | 10,4 | 84 | 47,3 |
| CAman | 8,1 | 8,0 | 10,4 | 80 | 47,4 |

A análise da TABELA 3.25 mostra que as dimensões da célula unitária da celulose das cinco espécies são, como seria de esperar, semelhantes entre si e em relação aos dados publicados na bibliografia para a célula unitária de celulose I [32,41,303]. A diferença mais significativa refere-se à largura média do cristalito (d₀₀₂) no caso da *B. pendula* que é mais baixo em relação aos dados referentes às outras espécies.

Uma vez que a reactividade química da celulose pode ser afectada pela sua estrutura supramolecular, o grau de cristalinidade foi também calculado para as cinco espécies. A FIGURA 3.32 ilustra os resultados obtidos.

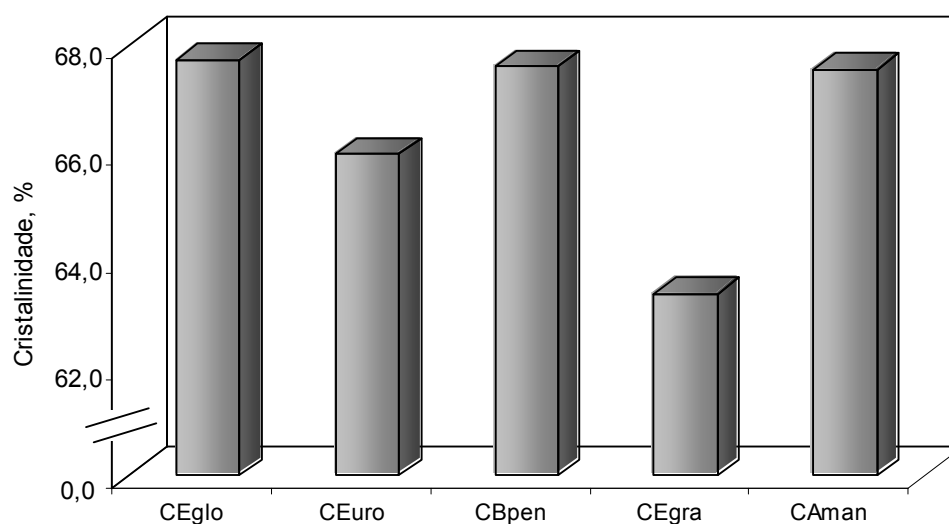


FIGURA 3.32 - Grau de cristalinidade das celulosas das madeiras

O grau de cristalinidade da celulose das espécies *E. globulus* (67,7%), *B. pendula* (67,6%) e *A. mangium* (67,6%) não apresentam diferenças. O grau de cristalinidade da celulose de *E. urograndis* é ligeiramente inferior (65,9%), enquanto que a celulose de *E.*

grandis apresenta o valor mais baixo entre todos (63,4%). É provável que durante o processo de isolamento da celulose a partir das madeiras ocorra a perda preferencial de uma fracção de celulose amorfa, o que pode provocar um aumento do grau de cristalinidade do material analisado. De facto, o grau de cristalinidade da celulose de madeira de folhosas determinado directamente na madeira por RMN de estado sólido [304] é inferior à média dos valores obtidos neste trabalho. No entanto, é implícito que, para efeitos comparativos, seja utilizada a mesma metodologia tanto para o isolamento da celulose como para determinação do grau de cristalinidade.

3.3.4 CONCLUSÕES

As lenhinas das madeiras de *E. globulus*, *E. urograndis*, *B. pendula*, *E. grandis* e *A. mangium* foram isoladas por acidólise suave e caracterizadas por análise elementar, análise de grupos metoxilo, oxidação com permanganato, RMN de ^1H e ^{13}C e ainda GPC. A lenhina de *E. globulus* distingue-se das restantes pelo elevado teor relativo de unidades do tipo S e elevada proporção de estruturas não condensadas com grupo hidroxilo fenólico livre. No extremo oposto encontra-se a lenhina de *A. mangium* por apresentar uma reduzida razão S:G, atípica em madeira de folhosa (aproximadamente 1 conforme determinado por RMN de ^{13}C) e teor elevado de estruturas condensadas fenólicas, sendo predominantes as estruturas cujas unidades se encontram envolvidas em ligações carbono-carbono nas posições 5 e 6 do anel aromático e estruturas bifenílicas envolvendo unidades do tipo G fenólico. De um modo geral, verifica-se um predomínio de unidades G entre as estruturas com grupo fenólico livre e, dentro deste grupo, nas estruturas condensadas. Este facto é particularmente acentuado no caso da *A. mangium* em que cerca de 80% das estruturas condensadas fenólicas são unidades do tipo guaiacilo. Entre as lenhinas de *E. urograndis*, *E. grandis* e *B. pendula* as diferenças são menos acentuadas, destacando-se a lenhina de *B. pendula* por apresentar menor proporção de unidades S e menor razão nC:C em relação às lenhinas de eucaliptos. A abundância de grupos funcionais determinada por RMN de ^1H revelou não existirem discrepâncias acentuadas entre as lenhinas, com excepção da abundância de estruturas do tipo β -O-4 cuja frequência no caso da *A. mangium* é significativamente inferior à das restantes lenhinas. Os pesos moleculares das lenhinas compreendem-se entre 2360 Da para o *E. globulus* e 2160 Da para o *E.*

grandis. Apesar das diferenças estruturais, a lenhina de *A. mangium* apresenta massa molecular semelhante às obtidas para o *E. urograndis* e *B. pendula*.

As xilanas das madeiras foram isoladas a partir das holoceluloses por extracção alcalina e extracção suave com DMSO e estruturalmente caracterizadas por análise de ligações, RMN de ^1H e GPC. A xilana de *E. globulus* foi posteriormente analisada por hidrólise ácida, seguida de separação dos produtos da hidrólise por LEX/SEC e análise por ESI-MS e MS/MS. A análise de ligações demonstrou que a ramificação da cadeia de xilana ocorre na posição *O*-2 com ácido 4-*O*-metilglucurónico nas cinco espécies, apresentando maior frequência nas xilanas de *E. urograndis* e *A. mangium*. A xilana de *B. pendula* apresentou o grau de ramificação mais baixo. Cerca de 20-30% da totalidade de unidades de ácido 4-*O*-metilglucurónico (MeGlcA) das xilanas das espécies de *Eucalyptus* apresenta substituição na posição *O*-2 com galactose, sendo esta uma particularidade exclusiva destas espécies, sugerindo tratar-se de pontos de ligação entre as xilanas e outros polissacarídeos conforme foi anteriormente sugerido para a xilana de *E. globulus* [198].

O grau de acetilação das xilanas das madeiras está compreendido entre 48-54%, sendo o valor mais elevado correspondente ao da xilana de *E. grandis*. Os grupos acetilo encontram-se nas posições *O*-2 e/ou *O*-3, e em *O*-3 em unidades de xilose substituídas com unidades de MeGlcA, sendo mais frequente a substituição não simultânea em *O*-2 e *O*-3. Nas xilanas de *Eucalyptus*, quase todas as unidades de MeGlcA se encontram em unidades de xilose acetiladas.

A hidrólise ácida parcial da xilana de *E. globulus* originou xilo-oligossacarídeos (XOS) que foram separados em fracções neutras e acídicas por LEX/SEC. O conhecimento da composição em monossacarídeos e do comportamento cromatográfico de padrões permitiram prever a natureza dos xilo-oligossacarídeos (XOS) que eluíram em cada fracção. A identidade de cada XOS foi completamente clarificada por ESI-MS e através do padrão de fragmentação obtido por MS/MS. Foram identificados XOS neutros e acídicos (com substituição por MeGlcA) não acetilados e acetilados. O tipo de XOS identificados permite sugerir que a frequência de substituição por MeGlcA é maior nas unidades de xilose acetiladas ou nas unidades adjacentes. Foram também detectados XOS com dois MeGlcA adjacentes. Identificaram-se ainda XOS com duas a quatro unidades de xilose, alguns destes mono-acetilados, com ramificação composta por uma unidade de ácido 4-*O*-metilglucurónico ligado a um resíduo de hexose.

As celulosas das madeiras foram analisadas por difracção de raios x. As dimensões da célula unitária nas cinco espécies são próximas dos valores da literatura para a celulose I. Em relação à largura do cristalito, a maior diferença foi detectada para a celulose de *B. pendula* que apresenta o valor mais baixo entre todas. Os graus de cristalinidade das celulosas de *E. globulus*, *B. pendula* e *A. mangium* são semelhantes e superiores aos das restantes celulosas. A celulose de *E. grandis* destaca-se por apresentar o valor mais baixo de cristalinidade entre todas as espécies estudadas.

3.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DOS COMPONENTES MACROMOLECULARES DAS PASTAS KRAFT

As cinco espécies de madeira requerem diferentes condições de cozimento kraft para obtenção de pastas cruas com índice kappa semelhante. Por outro lado, o rendimento de cozimento e a branqueabilidade das pastas são notavelmente diferentes, tal como foi exposto no capítulo 3.2. Para acompanhar as alterações ocorridas durante o processo, realizaram-se igualmente cozimentos kraft das madeiras de *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula* nas mesmas condições processuais para as diferentes espécies. Os cozimentos foram interrompidos em diferentes tempos de forma a obter madeira parcialmente deslenhificada ou pastas em cada fase do processo. Para caracterização estrutural dos componentes macromoleculares foram seleccionadas as pastas de 70, 120 e 160 minutos representativas, respectivamente, da transição da fase inicial para a fase principal, da fase principal e da fase residual do cozimento kraft.

Com esta secção pretende-se caracterizar a estrutura das lenhinas, xilanas e celulose das madeiras parcialmente deslenhificadas e pastas das três fases do cozimento kraft de *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula* bem como de pastas com índice kappa semelhantes das cinco espécies investigadas.

3.4.1 ESTRUTURA DAS LENHINAS

As lenhinas das madeiras parcialmente deslenhificadas e das pastas foram isoladas pelo método de acidólise e caracterizadas por análise química, oxidação com permanganato, por RMN de ^1H e ^{13}C e ainda por GPC. As lenhinas residuais das madeiras parcialmente deslenhificadas e das pastas, obtidas nas diferentes fases do cozimento kraft das espécies *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula* foram também isoladas e caracterizadas da mesma forma.

3.4.1.1 ISOLAMENTO DA LENHINA

As lenhinas das pastas seleccionadas foram isoladas por acidólise suave (dioxano/água 9:1 (v/v), 1,5% HCl). Os rendimentos das lenhinas isoladas por este método, a percentagem de deslenhificação atingida e os teores em açúcares encontram-se na TABELA

3.26. As lenhinas das pastas são designadas pela letra L, seguido da designação da pasta de cada espécie conforme foi apresentado no capítulo 3.2 (TABELAS 3.5 E 3.8).

TABELA 3.26 - Resultados relativos às extracções por acidólise das lenhinas das pastas seleccionadas

| Série | Espécie | Tempo total de cozimento/ min. | Designação | Rendimento/% ² | % Deslenhificação | Monos. Totais/ % |
|----------------|----------------------|--------------------------------|------------------------|---------------------------|-------------------|------------------|
| 1 ^a | <i>E. globulus</i> | 160 | LEglo 19 ¹ | 39,0 | 78,2 | 1,50 |
| | <i>E. urograndis</i> | 190 | LEuro 18 | 46,3 | 86,4 | 0,95 |
| | <i>B. pendula</i> | 210 | LBpen 18 | 61,0 | 98,5 | 2,4 |
| | <i>E. grandis</i> | 190 | LEgra 16 | 48,7 | 63,6 | 2,36 |
| | <i>A. mangium</i> | 195 | L Aman 16 | 63,6 | 80,5 | 1,35 |
| | | 70 | LEglo 70 | 83,4 | 97,3 | 0,55 |
| | <i>E. globulus</i> | 120 | LEglo 120 | 41,7 | 81,8 | 1,09 |
| | | 160 | LEglo 160 ¹ | 39,0 | 78,2 | 1,50 |
| | | 70 | LEuro 70 | 69,4 | 89,5 | 0,57 |
| | <i>E. urograndis</i> | 120 | LEuro 120 | 70,4 | 94,3 | 0,62 |
| 2 ^a | | 160 | LEuro 160 | 66,1 | 74,5 | 0,89 |
| | | 70 | LBpen 70 | 69,0 | 72,6 | 0,93 |
| | <i>B. pendula</i> | 120 | LBpen 120 | 71,0 | 89,0 | 0,80 |
| | | 160 | LBpen 160 | 53,5 | 89,0 | 1,3 |

1 – referem-se à mesma pasta 2 – lenhina isolada relativamente à lenhina total inicialmente na pasta

A percentagem de açúcares é baixa em todas as lenhinas isoladas, verificando-se um aumento do teor para pastas com tempo de cozimento superior e obtidas em condições mais drásticas. O valor máximo foi obtido para a lenhina das pastas de *B. pendula* e *E. grandis* (cerca de 2,4%) sendo, no entanto, considerado como sem interferência significativa na metodologia subjacente à análise estrutural das lenhinas. Foi ainda determinado o teor em cinzas em todas as lenhinas isoladas, encontrando-se valores semelhantes para todas as amostras (entre 0,5 e 0,9%).

De um modo geral, os rendimentos do isolamento das lenhinas são satisfatórios, bem como as percentagens de deslenhificação obtidas para as pastas kraft. Verifica-se um aumento do rendimento no isolamento da lenhina das pastas obtidas com 70 minutos de cozimento em relação ao rendimento do isolamento a partir das madeiras. Este aumento não é acompanhado por um aumento da percentagem de deslenhificação, o que indica que no processo de isolamento da lenhina da madeira ocorreram perdas de material, provavelmente de uma fracção de menor peso molecular solúvel em água. Esta fracção pode ter sido eliminada durante o processo de cozimento conduzindo, por isso, ao

acréscimo de rendimento verificado. No caso do *E. globulus* verifica-se um decréscimo acentuado do rendimento da lenhina isolada para as pastas obtidas com tempos de cozimento progressivamente maiores. Este decréscimo é acompanhado também por um decréscimo da percentagem de deslenhificação, embora de forma menos acentuada. O decréscimo de rendimento pode estar relacionado com a formação e/ou aumento de estruturas que reduzem a acessibilidade da lenhina durante o isolamento, diminuindo o rendimento e a percentagem de deslenhificação. Por outro lado, o aumento da quantidade de estruturas solúveis em água favorece a sua eliminação durante a fase de precipitação e lavagem da lenhina, o que contribui para a diminuição do rendimento. No caso das outras espécies, não é verificada uma redução tão acentuada, o que pode ser atribuído a diferenças na estrutura da lenhina e/ou ao facto da deslenhificação destas madeiras ser inferior à deslenhificação obtida para o *E. globulus* com o mesmo tempo de cozimento (secção 3.2.2.1, TABELA 3.8).

3.4.1.2 FÓRMULAS EMPÍRICAS

A TABELA 3.27 apresenta a composição em carbono, hidrogénio e oxigénio, corrigida para o teor em monossacarídeos e cinzas, das lenhinas das pastas com o mesmo índice kappa. Na mesma tabela apresentam-se as percentagens de grupos metoxilos e as fórmulas empíricas calculadas a partir destes valores.

TABELA 3.27 - Análise elementar, percentagem de metoxilos e fórmulas empíricas das ufp das lenhinas das pastas com índice kappa 16-19 ¹

| | Análise elementar | | | % metoxilos | Fórmulas empíricas | M _{ufp} |
|-----------------------|-------------------|-------|-------|-------------|--|------------------|
| | % (m/m) | | | | | |
| | C | O | H | | | |
| LEglo 19 ¹ | 59,12 | 35,15 | 5,72 | 17,70 | C ₉ H _{8,29} O _{3,36} (OCH ₃) _{1,18} | 207 |
| LEuro 18 | 61,62 | 32,17 | 6,22 | 12,78 | C ₉ H _{9,49} O _{3,05} (OCH ₃) _{0,79} | 191 |
| LBpen 18 | 65,65 | 27,24 | 7,12 | 11,56 | C ₉ H _{10,6} O _{2,35} (OCH ₃) _{0,66} | 177 |
| LEgra 16 | 61,96 | 31,74 | 6,30 | 12,15 | C ₉ H _{9,67} O _{3,00} (OCH ₃) _{0,74} | 189 |
| LAMAN 16 | 72,14 | 17,01 | 10,85 | 4,47 | C ₉ H _{16,0} O _{1,41} (OCH ₃) _{0,22} | 153 |

1- valores corrigidos para monossacarídeos e cinzas; M_{ufp} - massa molecular média da unidade fenilpropano

As lenhinas das pastas com índice kappa 16-19 apresentam diferenças significativas tanto na percentagem de grupos metoxilo como na análise elementar, o que se reflecte nas fórmulas empíricas. A diferença na percentagem de grupos metoxilo entre as várias lenhinas das pastas reflecte as diferenças já observadas nas lenhinas das madeiras (abordadas na secção 3.3.1.2). Durante o cozimento kraft, estas diferenças são acentuadas provavelmente pela diferente extensão das reacções de desmetilação sofridas durante o cozimento kraft. A lenhina residual da pasta de *E. globulus* apresenta um teor de grupos metoxilo consideravelmente superior às lenhinas das pastas das outras espécies; esta observação está provavelmente relacionada com a menor carga alcalina utilizada no cozimento desta espécie (15% Na₂O) que conduziu a menor desmetilação (cerca de 21% de redução do teor de grupos metoxilo) da unidade fenilpropano comparativamente com as outras lenhinas. De facto, verifica-se que a percentagem de redução do teor de grupos metoxilo está correlacionada com a carga alcalina conforme mostra a FIGURA 3.33.

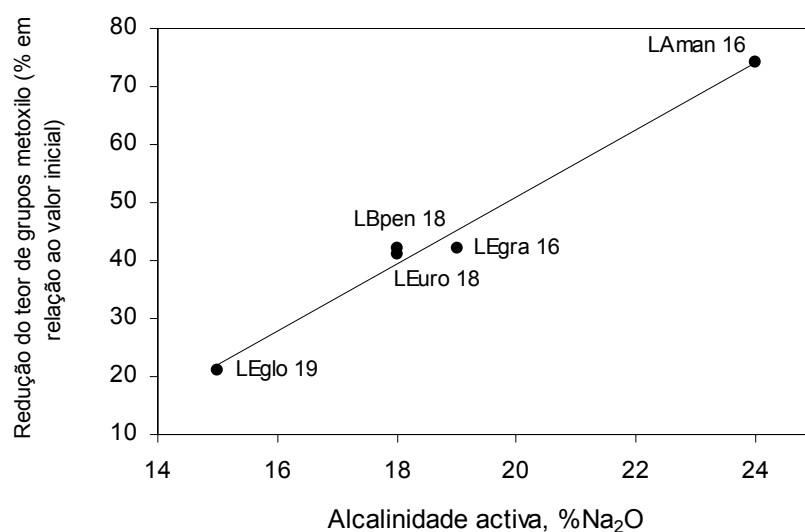


FIGURA 3.33 - Relação entre a percentagem de eliminação de grupos metoxilo da lenhina e a alcalinidade activa utilizada no cozimento das cinco espécies

No caso das lenhinas de *E. urograndis*, *E. grandis* e *B. pendula* as reduções são semelhantes entre si e superiores (41-42%) à observada para o *E. globulus*, tendo sido utilizada para estas espécies uma alcalinidade activa de 18-19%. No caso da *A. mangium*, a superior alcalinidade activa do cozimento (24%) está na origem da intensa desmetilação

sofrida pela lenhina que atinge cerca de 74% de eliminação do teor inicial de grupos metoxilo. De facto, esta lenhina apresenta um teor de grupos metoxilo muito baixo, o que se deve não só à maior extensão das reacções de desmetilação como também ao baixo valor inicial na madeira.

Além do teor de grupos metoxilo, as fórmulas empíricas das lenhinas não apresentam diferenças significativas, com excepção da lenhina de *A. mangium* que demonstra um teor em hidrogénio elevado e, em simultâneo, baixo teor em oxigénio. Estas características podem ser causadas não só pela formação de estruturas de cadeia lateral contendo grupos CH_2 e CH_3 [144] mas também por um nível elevado de contaminação com ácidos e álcoois alifáticos de cadeia longa. Estes compostos estão originalmente presentes na madeira de *A. mangium*, numa percentagem cerca de 12 vezes superior em relação ao teor na madeira de *E. globulus*, permanecendo estáveis durante o cozimento e mesmo durante o processo de branqueamento [305].

Com o objectivo de acompanhar a evolução das lenhinas de *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula* ao longo do cozimento e clarificar a origem das diferenças observadas nas lenhinas das pastas finais, as lenhinas das pastas ao longo do cozimento foram analisadas da mesma forma. A TABELA 3.28 apresenta os resultados obtidos.

TABELA 3.28 - Análise elementar, percentagem de metoxilos e fórmulas empíricas das lenhinas das pastas nas diferentes fases de deslenhificação¹

| madeira/pasta | Análise elementar % (m/m) | | | % Metoxilos | Fórmulas empíricas | M_{ufp} |
|----------------------|------------------------------|-------|------|-------------|---|------------------|
| | C | O | H | | | |
| <i>E. globulus</i> | 58,65 | 35,01 | 6,35 | 22,45 | $\text{C}_9\text{H}_{9,02}\text{O}_{3,16}(\text{OCH}_3)_{1,56}$ | 216 |
| LEglo 70 | 58,87 | 35,11 | 6,03 | 22,86 | $\text{C}_9\text{H}_{8,23}\text{O}_{3,15}(\text{OCH}_3)_{1,59}$ | 216 |
| LEglo 120 | 59,69 | 34,13 | 6,18 | 20,96 | $\text{C}_9\text{H}_{8,70}\text{O}_{3,05}(\text{OCH}_3)_{1,42}$ | 209 |
| LEglo 160 | 59,12 | 35,15 | 5,72 | 17,70 | $\text{C}_9\text{H}_{8,29}\text{O}_{3,36}(\text{OCH}_3)_{1,18}$ | 207 |
| <i>E. urograndis</i> | 59,69 | 34,02 | 6,29 | 21,51 | $\text{C}_9\text{H}_{8,84}\text{O}_{3,01}(\text{OCH}_3)_{1,46}$ | 210 |
| LEuro 70 | 58,91 | 35,36 | 5,73 | 21,31 | $\text{C}_9\text{H}_{7,83}\text{O}_{3,25}(\text{OCH}_3)_{1,47}$ | 213 |
| LEuro 120 | 60,50 | 33,67 | 5,98 | 20,06 | $\text{C}_9\text{H}_{8,30}\text{O}_{2,99}(\text{OCH}_3)_{1,33}$ | 205 |
| LEuro 160 | 60,77 | 33,32 | 5,91 | 14,19 | $\text{C}_9\text{H}_{8,87}\text{O}_{3,17}(\text{OCH}_3)_{0,89}$ | 195 |
| <i>B. pendula</i> | 58,29 | 35,65 | 6,06 | 19,81 | $\text{C}_9\text{H}_{8,85}\text{O}_{3,39}(\text{OCH}_3)_{1,36}$ | 213 |
| LBet 70 | 59,28 | 35,12 | 5,59 | 20,99 | $\text{C}_9\text{H}_{7,52}\text{O}_{3,21}(\text{OCH}_3)_{1,43}$ | 211 |
| LBet 120 | 61,23 | 32,95 | 5,82 | 19,33 | $\text{C}_9\text{H}_{7,94}\text{O}_{2,89}(\text{OCH}_3)_{1,25}$ | 201 |
| LBet 160 | 62,30 | 31,32 | 6,39 | 15,88 | $\text{C}_9\text{H}_{9,33}\text{O}_{2,78}(\text{OCH}_3)_{0,98}$ | 192 |

1- valores corrigidos para monossacarídeos e cinzas; M_{ufp} - massa molecular média da unidade fenilpropano

Nas pastas com tempo de cozimento superior a 120 minutos, além de carbono, oxigénio e hidrogénio, detectou-se também enxofre. Apesar de ter sido quantificado o teor em enxofre, pela sua reduzida percentagem nas lenhinas (entre 0,5% a 0,9%), os valores não são apresentados nem foram considerados nos cálculos das fórmulas empíricas.

A percentagem de grupos metoxilo das lenhinas da pasta da fase inicial (70 minutos) do cozimento das madeiras de *E. globulus* e *B. pendula* é superior aos valores obtidos para as respectivas lenhinas das madeiras, chegando a um aumento de 1,2% no caso da *B. pendula*. O efeito topoquímico da deslenhificação no início do cozimento, já conhecido para o *E. globulus* [164,165], é a causa provável desta observação. A lenhina das paredes dos vasos e da lamela média das fibras libriformes, enriquecida em unidades do tipo H e G [29,87], pela sua acessibilidade morfológica é removida na fase inicial do cozimento, sendo este efeito mais notório no caso da *B. pendula*.

Nas fases seguintes do cozimento kraft, a percentagem de grupos metoxilo decresce, sendo mais acentuado depois da transição para a fase residual do cozimento. Como consequência, decresce também a massa molecular média, calculada a partir das fórmulas empíricas. Esta alteração deve-se à intensificação da deslenhificação que se traduz, neste caso, nas reacções de desmetilação dos grupos metoxilo aromáticos [138]. Contribui também para o acentuado decréscimo da percentagem de grupos metoxilo a remoção mais intensa das fracções de lenhina do tipo S, presumivelmente da sub-camada S₂ da parede secundário, durante as fases principal e residual do cozimento kraft. Este comportamento é semelhante ao observado no caso da espécie *Liquidambar styraciflua* e, provavelmente, é comum a todas as espécies de angiospérmicas dicotiledóneas [162].

À semelhança das lenhinas das madeiras, as lenhinas das pastas foram estruturalmente caracterizadas por oxidação com permanganato, RMN de ¹H e ¹³C e ainda cromatografia de permeação em gel.

3.4.1.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

3.4.1.3.1 OXIDAÇÃO COM PERMANGANATO

A oxidação com permanganato conduziu à formação de nove produtos cuja quantificação permitiu obter informação estrutural acerca de unidades fenólicas

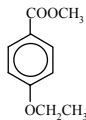
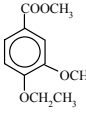
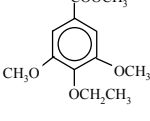
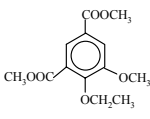
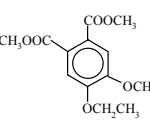
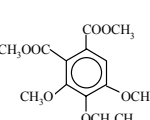
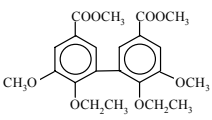
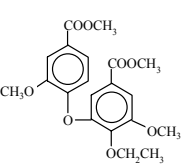
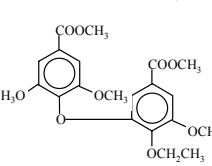
condensadas e não condensadas. A proveniência de cada produto foi discutida na secção 3.3.1.3.1 onde foram apresentados e discutidos os resultados relativos às lenhinas das madeiras das cinco espécies.

A TABELA 3.29 resume os resultados obtidos para as lenhinas das pastas das cinco espécies com o mesmo índice kappa.

As proporções molares das unidades *p*-hidroxifenilpropano (H), guaiacilpropano (G) e seringilpropano (S) fenólicas não condensadas (respectivamente produtos I, II e III) das cinco pastas são consideravelmente diferentes. Os resultados indicam que a abundância de unidades H é superior nas lenhinas das pastas de *E. grandis* e *A. mangium*. Por outro lado, a abundância de unidades G é semelhante para todas as lenhinas com excepção do *E. globulus*, em que o valor obtido é significativamente inferior. A diferença mais expressiva entre as lenhinas é na proporção molar do produto III. A lenhina da pasta de *E. globulus* apresenta o valor mais elevado enquanto que as lenhinas das pastas de *B. pendula* e *A. mangium* destacam-se pela baixa abundância relativa de unidades S não condensadas. No caso da *A. mangium*, a proporção molar destas unidades é muito baixa chegando a ser inferior à proporção molar de unidades G não condensadas.

As lenhinas das pastas das espécies de *Eucalyptus* apresentam pequenas diferenças entre a proporção relativa de alguns produtos resultantes de estruturas condensadas. A lenhina da pasta de *E. globulus* possui uma elevada abundância relativa de estruturas do tipo bifenilo (5-5') (VII) e do tipo éter diarílico envolvendo uma unidade G e uma unidade S (IX) enquanto que a lenhina da pasta de *E. urograndis* apresenta maior abundância relativa de estruturas com substituição nas posições 5 e 6 do anel aromático (IV e V, respectivamente). No caso do *E. grandis*, destacam-se os produtos VII e VIII correspondentes a estruturas compostas por duas unidades G do tipo bifenilo (5-5') (VII) e éter diarílico (4-O-5) (VIII). A razão entre estruturas não condensadas e estruturas condensadas (nC:C) é semelhante para as lenhinas das pastas das três espécies de *Eucalyptus*. As lenhinas das pastas de *B. pendula* e *A. mangium* possuem uma elevada proporção de produtos resultantes de estruturas condensadas (significativamente superior à das lenhinas de *Eucalyptus*), destacando-se estruturas dos tipos fenilcumarana (produto IV), bifenilo (5-5') (VII) e ainda éter diarílico (4-O-5) (VIII) envolvendo duas unidades G.

TABELA 3.29 - Abundância relativa dos ésteres etílicos (mol %) resultantes da oxidação com permanganato das lenhinas das pastas com índice kappa 16-19

| | Produto | LEglo 19 | LEuro 18 | LBpen 18 | LEgra 16 | LAmam 16 |
|------|---|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| I |  | 2 | 1 | 1 | 5 | 3 |
| II |  | 18 | 26 | 24 | 23 | 29 |
| III |  | 54 | 48 | 34 | 43 | 16 |
| IV |  | 4 | 6 | 8 | 5 | 8 |
| V |  | 2 | 4 | 4 | 3 | 3 |
| VI |  | 3 | 3 | 2 | 3 | 1 |
| VII |  | 4 | 2 | 11 | 5 | 19 |
| VIII |  | 2 | 2 | 6 | 4 | 15 |
| IX |  | 11 | 8 | 10 | 9 | 6 |
| | Rendimento %m/m¹ | 10,1 | 12,0 | 8,6 | 14,1 | 8,8 |
| | S:G:H | (62:36:2) | (55:40:5) | (49:48:3) | (53:45:2) | (35:62:3) |
| | nC:C | 62:36:2 | 55:44:1 | 41:58:1 | 51:44:5 | 20:77:3 |
| | | (81:19) | (79:21) | (73:27) | (77:23) | (68:32) |
| | | 74:26 | 75:25 | 59:41 | 71:29 | 48:52 |

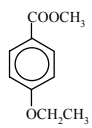
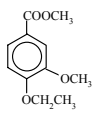
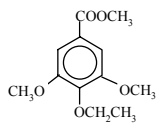
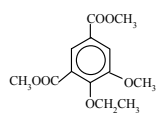
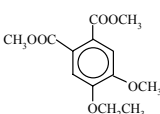
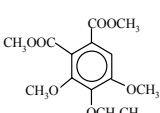
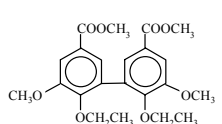
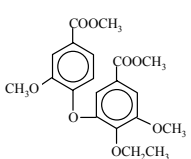
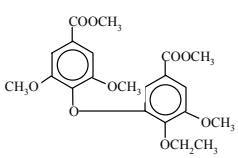
¹ corrigido para os teores de açúcares e cinzas; na tabela são também indicadas, entre parêntesis, as proporções S:G:H e nC:C das lenhinas das madeiras respectivas

Comparativamente com as lenhinas das madeiras, a razão nC:C destas nas pastas é inferior, demonstrando que, durante o cozimento, ocorreu um aumento da abundância relativa de estruturas condensadas. A lenhina de *B. pendula* apresenta uma razão nC:C superior à da lenhina de *A. mangium*, mas consideravelmente inferior à das espécies de *Eucalyptus*, que apresentam razões nC:C semelhantes entre si. Entre os eucaliptos a diminuição da proporção de estruturas não condensadas fenólicas é semelhante (5-8%) e muito inferior ao observado nas espécies *B. pendula* (19%) e *A. mangium* (29%). A baixa razão nC:C da lenhina da pasta de *A. mangium* é reflexo, não só da menor razão na lenhina da madeira, como das condições de cozimento. No entanto, as condições de cozimento (particularmente a carga alcalina) não parecem exercer uma influência determinante na diminuição da razão nC:C, já que as pastas de *E. urograndis* e *E. grandis* foram obtidas em condições de alcalinidade activa semelhantes às de *B. pendula*. A diferente proporção de unidades S e G é, provavelmente, a causa principal para as diferenças observadas. As lenhinas das madeiras de *Eucalyptus* possuem uma proporção mais elevada de unidades S totais e unidades S fenólicas; a maior reactividade das unidades do tipo S favorece as reacções que levam à degradação da lenhina (com posterior solubilização dos fragmentos) e, por outro lado, a presença de dois grupos metoxilo desfavorecem as reacções de condensação.

As razões S:G:H totais demonstram as mesmas diferenças já abordadas relativamente aos produtos I, II e III. As lenhinas das espécies *Eucalyptus* apresentam abundância superior de unidades S em relação a unidades G (com destaque para a lenhina de *E. globulus* que possui elevada abundância relativa de unidades S) enquanto que a lenhina da pasta de *B. pendula* possui maior abundância relativa de unidades G. A lenhina da pasta *A. mangium* demonstra baixa abundância relativa de unidades S, cuja proporção é quase três vezes inferior à de unidades G. Estas diferenças estruturais entre as lenhinas determinam também as diferenças ao nível da sua reactividade com possível influência no processo de branqueamento. Em relação às lenhinas das madeiras respectivas (TABELA 3.29) o *E. globulus* não apresenta alteração da razão S:G:H, enquanto que as outras lenhinas demonstram, de um modo geral, uma diminuição da proporção de unidades S e aumento da proporção de unidades G. Esta alteração é particularmente pronunciada, tal como tinha sido já abordado na secção anterior (3.4.1.2), no caso da *A. mangium*, tendo sido sugerido que a elevada carga alcalina estaria na origem da intensa desmetilação observada.

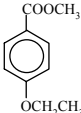
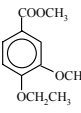
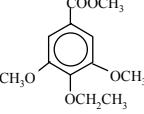
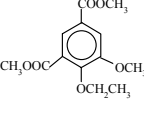
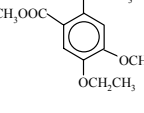
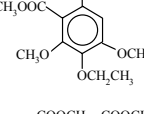
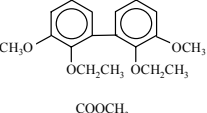
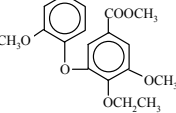
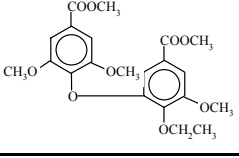
As tabelas seguintes apresentam os resultados da análise das lenhinas das pastas das espécies *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula*.

TABELA 3.30 - Abundância relativa dos ésteres etílicos (mol %) resultantes da oxidação com permanganato da lenhina da madeira e pastas de *E. globulus*

| | Produto | LEglo | LEglo 70 | LEglo 120 | LEglo 160 |
|------|---|---------|----------|-----------|-----------|
| I |  | 2 | 2 | 3 | 2 |
| II |  | 25 | 22 | 18 | 18 |
| III |  | 54 | 57 | 58 | 54 |
| IV |  | 2 | 2 | 3 | 4 |
| V |  | 2 | 2 | 2 | 2 |
| VI |  | 4 | 4 | 3 | 3 |
| VII |  | 2 | 2 | 3 | 4 |
| VIII |  | 1 | 2 | 2 | 2 |
| IX |  | 8 | 8 | 9 | 11 |
| | Rendimento %m/m¹ | 12,2 | 11,3 | 12,5 | 10,1 |
| | S:G:H | 62:36:2 | 64:33:2 | 66:31:3 | 62:36:2 |
| | nC:C | 81:19 | 81:19 | 79:21 | 74:26 |

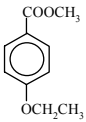

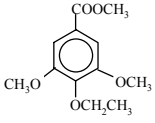
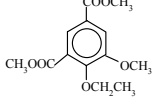
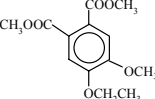
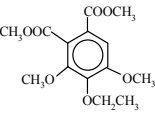
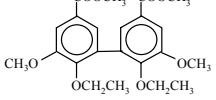
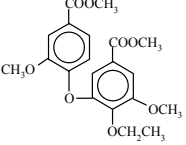
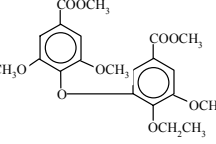
¹ corrigido para os teores de açúcares e cinzas;

TABELA 3.31 - Abundância relativa dos ésteres etílicos (mol %) resultantes da oxidação com permanganato da lenhina da madeira e pastas de *E. urograndis*

| | Produto | LEuro | LEuro 70 | LEuro 120 | LEuro 160 |
|------|---|---------|----------|-----------|-----------|
| I |  | 5 | 1 | 1 | 1 |
| II |  | 27 | 23 | 23 | 23 |
| III |  | 47 | 51 | 47 | 44 |
| IV |  | 3 | 4 | 5 | 6 |
| V |  | 3 | 2 | 3 | 3 |
| VI |  | 4 | 3 | 4 | 3 |
| VII |  | 2 | 3 | 4 | 5 |
| VIII |  | 2 | 2 | 3 | 4 |
| IX |  | 7 | 10 | 10 | 10 |
| | Rendimento %m/m¹ | 13,4 | 8,5 | 10,9 | 12,9 |
| | S:G:H | 55:40:5 | 59:40:1 | 56:43:1 | 53:46:1 |
| | nC:C | 79:21 | 75:25 | 71:29 | 68:32 |

¹ corrigido para os teores de açúcares e cinzas;

TABELA 3.32 - Abundância relativa dos ésteres etílicos (mol%) resultantes da oxidação com permanganato da lenhina da madeira e pastas de *B. pendula*

| | Produto | LBpen | LBpen 70 | LBpen 120 | LBpen 160 |
|------|---|---------|----------|-----------|-----------|
| I |  | 3 | 2 | 1 | 2 |
| II |  | 30 | 29 | 24 | 25 |
| III |  | 40 | 41 | 43 | 34 |
| IV |  | 4 | 4 | 6 | 8 |
| V |  | 4 | 4 | 3 | 4 |
| VI |  | 4 | 4 | 3 | 3 |
| VII |  | 3 | 4 | 6 | 9 |
| VIII |  | 3 | 3 | 4 | 5 |
| IX |  | 9 | 9 | 10 | 10 |
| | Rendimento %m/m¹ | 9,7 | 10,1 | 12,2 | 13,3 |
| | S:G:H | 49:48:3 | 50:48:2 | 51:48:1 | 42:56:2 |
| | nC:C | 73:27 | 72:28 | 68:32 | 61:39 |

¹ corrigido para os teores de açúcares e cinzas;

Na fase inicial do cozimento (primeiros 70 minutos de cozimento) das espécies *E. globulus* e *E. urograndis*, durante a qual ocorre, respectivamente, 21% e 29% de deslenhificação, a abundância relativa das unidades estruturais S aumenta e a abundância relativa de unidades G decresce. Estas alterações não são observadas na lenhina de *B. pendula*: a razão S:G:H desta lenhina é praticamente constante durante a fase inicial (24% de deslenhificação), ao contrário do que indicaram os resultados discutidos anteriormente relativos à análise funcional (secção 3.4.1.2). A causa provável para esta observação é a formação de grupos terminais do tipo G que, possuindo o grupo hidroxilo fenólico livre, se tornam acessíveis à análise por oxidação com permanganato. Estes grupos terminais formam-se devido à clivagem de estruturas do α -O-4 e β -O-4 na fase inicial do cozimento e este aumento sobrepõe-se ao decréscimo real observado na secção anterior através dos resultados da análise de metoxilos.

À medida que a deslenhificação prossegue, ocorre um pequeno aumento da abundância relativa de unidades S (III) para as três espécies. Durante a fase principal do cozimento, a condensação da lenhina residual é traduzida pelo aumento da abundância relativa do produto IV proveniente de unidades estabelecendo ligação do tipo β -5 (estruturas do tipo fenilcumarana), estruturas bifenílicas (VII) e estruturas do tipo éter diarílico (VIII e IX). Estas estruturas são resistentes à degradação alcalina [54] e, por isso, em termos relativos, o seu conteúdo nas pastas aumenta ao longo da deslenhificação.

Na fase residual, os resultados referentes às lenhinas das três espécies indicam que ocorre um decréscimo da abundância de unidades S. Esta alteração deve-se à eliminação preferencial de unidades S, bem como à intensificação das reacções de desmetilação. Por outro lado, a tendência geral para o aumento da abundância relativa das estruturas condensadas durante o cozimento acentua-se durante a fase residual. A comparação das razões entre estruturas não condensadas e estruturas condensadas (nC:C) mostra que a lenhina da pasta da fase residual de *E. globulus* possui, entre todas as lenhinas, a menor proporção de estruturas condensadas. A pasta de *B. pendula* é a que apresenta menor percentagem de deslenhificação entre as três espécies para o mesmo tempo de cozimento. Este facto pressupõe que esta lenhina sofreu menor extensão de reacções que conduziram à degradação da lenhina, inclusivé daquelas que envolvem a formação de estruturas condensadas (reacções descritas na secção 1.4.3.1.2). No entanto é a lenhina desta pasta a que apresenta menor razão nC:C. Esta observação pode dever-se ao facto de a lenhina

inicial da madeira possuir não só maior abundância de estruturas condensadas, mas também maior abundância relativa de unidades G o que aumenta a probabilidade de se formarem estruturas condensadas durante o cozimento kraft que não conduzem à eliminação da lenhina, mas sim à sua permanência na pasta como lenhina residual.

3.4.1.3.2 ESPECTROSCOPIA DE RMN

3.4.1.3.2.1 RMN de ^1H

A análise de RMN de ^1H foi realizada com o objectivo de obter informação estrutural adicional, em particular sobre os teores de alguns grupos funcionais e estruturas das lenhinas das pastas seleccionadas das espécies *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula*, relevantes para a compreensão das alterações da lenhina durante o cozimento kraft. Tal como foi já referido anteriormente, pela complexidade dos espectros de lenhinas, os resultados desta técnica são semi-quantitativos, possibilitando, no entanto, a aplicação na comparação entre lenhinas e na monitorização das alterações principais da estrutura das lenhinas ao longo do cozimento. Para quantificação de grupos funcionais das lenhinas foi assumido como referência o sinal de RMN relativo aos protões do grupo metoxilo, cujo valor correspondente, em nº metoxilos/ufp, foi calculado a partir da percentagem de metoxilos e da análise elementar da lenhina.

Os espectros de RMN de ^1H das lenhinas residuais acetiladas das pastas com índice kappa semelhante são apresentados na FIGURA 3.34. Os intervalos de integração dos sinais de RMN, a respectiva atribuição do ambiente estrutural dos protões e os resultados principais da análise quantitativa dos espectros são apresentados na TABELA 3.33.

As lenhinas das cinco pastas apresentam um elevado número de grupos CH_2 e CH_3 na cadeia alifática da unidade fenilpropano comparativamente com a lenhina das madeiras respectivas. Simultaneamente, o número de grupos hidroxilo alifáticos sofreu um aumento significativo. Estes factos são consequência tanto da ionização em meio alcalino da unidade fenilpropano que conduz à eliminação do OH em $\text{C}\alpha$, como das reacções subsequentes, incluindo a eliminação do grupo γ -hidroximetilo (reacções abordadas na secção 1.4.3.1.2), como ainda da fácil solubilização de estruturas contendo álcoois vicinais. O aumento da abundância relativa de unidades fenilpropano com cadeias laterais

compostas por grupos CH_2 e CH_3 (também observado por outros autores [279,279]) é uma das causas da redução da reactividade da lenhina [144].

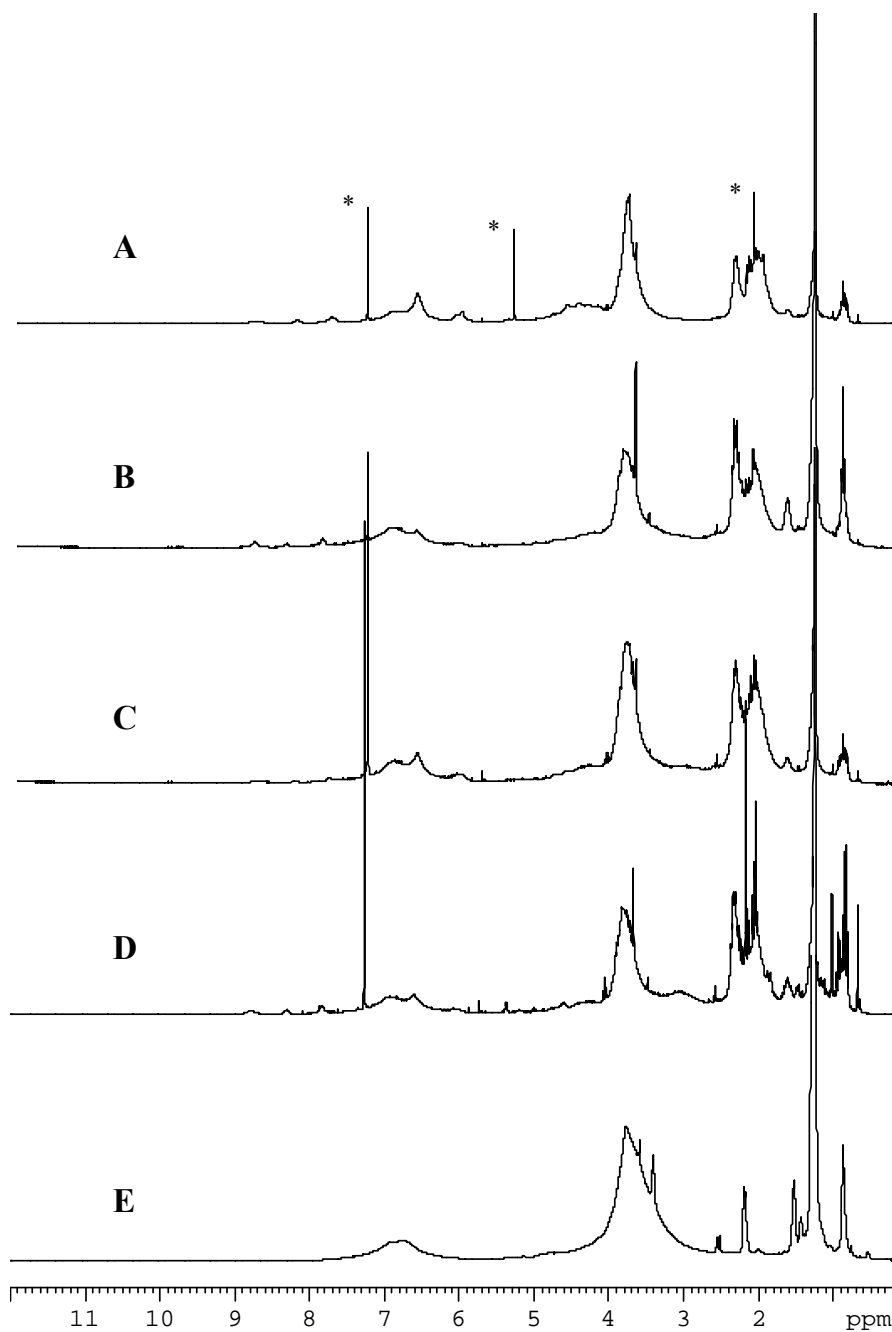


FIGURA 3.34 - Espectros de RMN de ^1H das lenhinas acetiladas das pastas com índice kappa 16-19 de *E. globulus* (A), *E. urograndis* (B), *B. pendula* (C), *E. grandis* (D) e *A. mangium* (E) (em CDCl_3) * CHCl_3 e impurezas do solvente

TABELA 3.33 - Frequência de elementos estruturais, determinada por RMN de ^1H , das lenhinas acetiladas das pastas com índice kappa 16-19 *

| Elemento estrutural/ δ_{H} (ppm) | Número de grupo ou estrutura/ C_9 | | | | |
|--|--|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | LEglo 19 | LEuro 18 | LBpen 18 | LEgra 16 | LAmam 16 |
| $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$ (0,7-1,5 ppm) | (0,18) 2,34 | (0,66) 1,90 | (0,25) 5,29 | (0,37) 4,28 | (0,26) 7,36 |
| OH alifático (1,7-2,2 ppm) ($-\text{OCOCH}_3$ alifáticos) | (1,15) 0,95 | (1,19) 0,69 | (1,11) 0,77 | (1,14) 0,83 | (0,93) 0,27 |
| OH fenólico (2,2-2,5 ppm) ($-\text{OCOCH}_3$ fenólicos) | (0,28) 0,42 | (0,30) 0,41 | (0,26) 0,54 | (0,29) 0,52 | (0,30) 0,20 |
| H β em estruturas β - β (3,0-3,2 ppm) | (0,10) 0,13 | (0,12) 0,26 | (0,11) 0,26 | (0,12) 0,45 | (0,12) 0,05 |
| H α em estruturas β -5 (fenilcumarana) e H α em estruturas α -O-4 (5,2-5,7 ppm) | (0,10) 0,15 | (0,12) 0,09 | (0,10) 0,15 | (0,10) 0,06 | (0,15) 0,09 |
| H α em estruturas β -O-4 sem $\text{C}\alpha=\text{O}$ e H α em estruturas β -1 (5,9-6,2 ppm) | (0,53) 0,38 | (0,49) 0,22 | (0,52) 0,18 | (0,52) 0,21 | (0,40) 0,18 |
| H aromático (6,2-8,0 ppm) | (2,2) 1,7 | (2,0) 1,2 | (2,0) 1,5 | (1,8) 1,4 | (2,0) 0,5 |
| H em grupos aldeído (9,3-10,0 ppm) | (0,09) 0,09 | (0,06) 0,10 | (0,07) 0,16 | (0,04) 0,17 | (0,03) 0,05 |

* primeiro valor indicado na tabela entre parêntesis corresponde aos resultados relativos à lenhina da respectiva madeira

Uma das características mais importantes das lenhinas residuais das pastas apresentadas na TABELA 3.33 é o elevado teor de grupos hidroxilo fenólicos comparativamente com as lenhinas das respectivas madeiras. Estes grupos funcionais são os principais responsáveis pela solubilidade da lenhina em meio aquoso e contribuem para a reactividade da lenhina durante o branqueamento com oxidantes [54], apesar de não ter sido encontrada relação directa entre o teor destes grupos e a resposta ao branqueamento ECF ou TCF no caso de pastas kraft de madeira de resinosas [104] e folhosas [306].

O maior aumento do número de grupos hidroxilo fenólicos é observado para as lenhinas das pastas de *B. pendula* e *E. grandis*, o que traduz, provavelmente, uma maior extensão da clivagem das ligações α -O-4 e β -O-4 sem solubilização do produto resultante. Por outro lado, a lenhina da pasta de *A. mangium* apresenta um valor muito baixo de grupos hidroxilo fenólicos, muito embora o valor inicial na madeira seja semelhante aos encontrados para as outras espécies. No entanto, a região de 2,2 a 2,5 ppm do espectro de RMN de ^1H , utilizada para estimar a abundância relativa destes grupos, não inclui os grupos hidroxilo fenólicos em estruturas do tipo bifenilo (estabelecendo ligação 5-5') [261]. Uma vez que a lenhina da pasta de *A. mangium* apresenta uma abundância considerável de estruturas fenólicas do tipo bifenílico (resultados da análise por oxidação

com permanganato (TABELA 3.29), a quantificação de grupos hidroxilo fenólicos pode, neste caso, sofrer uma subvalorização. Geralmente, o erro associado a este facto não é significativo uma vez que a percentagem de estruturas bifenilo nas lenhinas de folhosas é baixo [268]. Embora a carga alcalina utilizada no cozimento influencie a formação de novos grupos hidroxilo fenólicos, não parece existir uma relação entre ambos pelos dados obtidos por RMN de ^1H .

Os dados obtidos na análise semi-quantitativa de RMN de ^1H indicam que a abundância relativa de ligações do tipo $\beta\text{-O-4}$ é significativamente mais elevada na lenhina da pasta de *E. globulus* em relação às lenhinas das pastas das restantes espécies, não considerando a contribuição de $\text{H}\alpha$ em estruturas do tipo $\beta\text{-1}$, cuja abundância é geralmente baixa. Entre todas as lenhinas, a de *E. globulus* sofreu uma redução menor da abundância relativa de estruturas do tipo $\beta\text{-O-4}$, já que os teores destas estruturas são semelhantes nas lenhinas das madeiras (com a excepção da lenhina da pasta de *A. mangium* que é consideravelmente mais baixo). Esta observação pode ser consequência da superior carga alcalina utilizada nos cozimentos kraft das espécies *E. urograndis*, *B. pendula*, *E. grandis* e *A. mangium* para atingir o índice kappa semelhante ao da pasta de *E. globulus*. As condições de maior alcalinidade utilizadas nos cozimentos das outras madeiras levaram, provavelmente, a uma maior extensão da clivagem de ligações éter, entre as quais as do tipo $\beta\text{-O-4}$ e, consequentemente, a uma redução maior do teor desta ligações.

Por outro lado, as condições de cozimento kraft envolvendo carga alcalina superior podem ter conduzido a um aumento da extensão das reacções de condensação da lenhina levando à formação de produtos que permanecem nas pastas. Uma evidência deste fenómeno é o baixo valor estimado de prótons aromáticos. Comparativamente com as lenhinas das madeiras respectivas, as lenhinas das pastas apresentam valores inferiores de prótons aromáticos, de forma mais significativa no caso da *A. mangium* (TABELA 3.33). Esta observação está de acordo com os resultados de oxidação com permanganato discutidos na secção anterior que revelavam um aumento da proporção de estruturas condensadas após o cozimento, principalmente na lenhina desta espécie.

As tabelas seguintes resumem os resultados de RMN de ^1H obtidos para as lenhinas das pastas de *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula* em diferentes fases de deslenhificação.

TABELA 3.34 - Frequência de elementos estruturais, obtida por RMN de ^1H , das lenhinas acetiladas das pastas de *E. globulus*

| Elemento estrutural/ δ_{H} (ppm) | Número de grupo ou estrutura/ C_9 | | | |
|--|--|----------|-----------|-----------|
| | LEglo | LEglo 70 | LEglo 120 | LEglo 160 |
| $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$ (0,7-1,5 ppm) | 0,18 | 0,19 | 0,99 | 2,34 |
| OH alifático (1,7-2,2 ppm) | 1,15 | 1,12 | 1,12 | 0,95 |
| ($-\text{OCOCH}_3$ alifáticos) | | | | |
| OH fenólico (2,2-2,5 ppm) | 0,28 | 0,29 | 0,30 | 0,42 |
| ($-\text{OCOCH}_3$ fenólicos) | | | | |
| H β em estruturas β - β (3,0-3,2 ppm) | 0,10 | 0,09 | 0,10 | 0,13 |
| H α em estruturas β -5 (fenilcumarana) e H α em estruturas α -O-4 (5,2-5,7 ppm) | 0,10 | 0,18 | 0,17 | 0,15 |
| H α em estruturas β -O-4 sem $\text{C}\alpha=\text{O}$ e H α em estruturas β -1 (5,9-6,2 ppm) | 0,53 | 0,48 | 0,43 | 0,38 |
| H aromático (6,2-8,0 ppm) | 2,2 | 1,9 | 1,7 | 1,7 |
| H em grupos aldeído (9,3-10,0 ppm) | 0,09 | 0,07 | 0,07 | 0,09 |

TABELA 3.35 - Frequência de elementos estruturais, obtida por RMN de ^1H , das lenhinas acetiladas das pastas de *E. urograndis*

| Elemento estrutural/ δ_{H} (ppm) | Número de grupo ou estrutura/ C_9 | | | |
|--|--|----------|-----------|-----------|
| | LEuro | LEuro 70 | LEuro 120 | LEuro 160 |
| $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$ (0,7-1,5 ppm) | 0,66 | 0,30 | 0,56 | 1,51 |
| OH alifático (1,7-2,2 ppm) | 1,19 | 1,08 | 0,92 | 0,81 |
| ($-\text{OCOCH}_3$ alifáticos) | | | | |
| OH fenólico (2,2-2,5 ppm) | 0,30 | 0,24 | 0,36 | 0,30 |
| ($-\text{OCOCH}_3$ fenólicos) | | | | |
| H β em estruturas β - β (3,0-3,2 ppm) | 0,12 | 0,15 | 0,12 | 0,16 |
| H α em estruturas β -5 (fenilcumarana) e H α em estruturas α -O-4 (5,2-5,7 ppm) | 0,12 | 0,12 | 0,16 | 0,16 |
| H α em estruturas β -O-4 sem $\text{C}\alpha=\text{O}$ e H α em estruturas β -1 (5,9-6,2 ppm) | 0,49 | 0,43 | 0,36 | 0,33 |
| H aromático (6,2-8,0 ppm) | 2,0 | 1,9 | 1,8 | 1,7 |
| H em grupos aldeído (9,3-10,0 ppm) | 0,06 | 0,07 | 0,13 | 0,20 |

TABELA 3.36 - Frequência de elementos estruturais, obtida por RMN de ^1H , das lenhinas acetiladas das pastas de *B. pendula*

| Elemento estrutural/ δ_{H} (ppm) | Número de grupo ou estrutura/ C_9 | | | |
|--|--|----------|-----------|-----------|
| | LBpen | LBpen 70 | LBpen 120 | LBpen 160 |
| $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$ (0,7-1,5 ppm) | 0,25 | 0,50 | 0,97 | 1,62 |
| OH alifático (1,7-2,2 ppm) ($-\text{OCOCH}_3$ alifáticos) | 1,11 | 1,10 | 1,02 | 0,79 |
| OH fenólico (2,2-2,5 ppm) ($-\text{OCOCH}_3$ fenólicos) | 0,26 | 0,27 | 0,39 | 0,36 |
| H β em estruturas β - β (3,0-3,2 ppm) | 0,11 | 0,08 | 0,25 | 0,18 |
| H α em estruturas β -5 (fenilcumarana) e H α em estruturas α -O-4 (5,2-5,7 ppm) | 0,10 | 0,16 | 0,17 | 0,17 |
| H α em estruturas β -O-4 sem $\text{C}\alpha=\text{O}$ e H α em estruturas β -1 (5,9-6,2 ppm) | 0,52 | 0,49 | 0,40 | 0,31 |
| H aromático (6,2-8,0 ppm) | 2,0 | 2,2 | 2,1 | 1,6 |
| H em grupos aldeído (9,3-10,0 ppm) | 0,07 | 0,14 | 0,08 | 0,16 |

Como foi já referido anteriormente, uma das alterações estruturais da lenhina relacionadas com a redução da reactividade desta durante a deslenhificação é o aumento da abundância relativa de grupos $-\text{CH}_2-$ e $-\text{CH}_3$ [144]. Durante o cozimento, particularmente na fase residual, ocorre um aumento significativo dos teores destes grupos nas três espécies. Outra importante alteração estrutural, relacionada com a anterior, é o decréscimo da abundância de grupos hidroxilos alifáticos devido à clivagem de ligações do tipo β -arilo com eliminação dos grupos α - e β - hidroxilo [144]. Contribui também para a diminuição da abundância destes grupos, a fragmentação e progressiva dissolução de estruturas contendo grupos hidroxilo.

Na fase principal do cozimento das espécies *E. urograndis* e *B. pendula*, altura em que são intensificadas as reacções de deslenhificação, é observado um aumento da abundância relativa de grupos hidroxilo fenólicos. Na fase residual ocorre um ligeiro decréscimo, possivelmente devido ao aumento da solubilização de estruturas com grupo hidroxilo fenólico livre, já que a presença destas estruturas na lenhina residual depende do equilíbrio entre a sua formação e dissolução no licor negro durante o cozimento kraft. No caso da espécie *E. globulus*, só na fase residual se verifica um aumento da abundância relativa de grupos hidroxilo fenólicos, cujo valor final é consideravelmente superior ao das restantes espécies.

Ao longo do cozimento, as lenhinas das três espécies sofrem diminuição do teor de estruturas do tipo β -O-4, mais acentuado após a fase inicial do cozimento. No intervalo de integração do espectro considerado para quantificação destas estruturas surge também o sinal de H α em estruturas β -1; no entanto, considerando que as estruturas do tipo 1,2-diarilpropano (β -1) são pouco abundantes na madeira, o intervalo de integração corresponde maioritariamente a estruturas do tipo β -O-4. Assim, o decréscimo verificado pode ser atribuído maioritariamente à degradação destas estruturas ao longo de cozimento. Apesar do teor de estruturas do tipo β -O-4 nas lenhinas das três madeiras ser semelhante, a lenhina de *E. urograndis* e *B. pendula* apresentam teores finais inferiores ao da lenhina de *E. globulus*.

Após a fase principal, intensificam-se as reacções de condensação estabelecendo-se novas ligações que retêm a lenhina na pasta, impedindo a solubilização mesmo de estruturas com OH fenólico livre. O aumento da condensação é demonstrado pelo decréscimo do número de hidrogénios do anel aromático. Em concordância com esta observação, os resultados da análise estrutural por métodos degradativos indicaram também o aumento de estruturas condensadas envolvendo o anel aromático na fase residual.

O número de prótons aromáticos apresenta uma redução progressiva ao longo do cozimento para as três espécies como consequência do aumento do teor de estruturas condensadas. Não é de excluir, no entanto, a possibilidade de que a intensidade do sinal na região 6.3-8.0 ppm do espectro corresponda, não só a prótons aromáticos, mas também prótons olefinicos [155], sobrevalorizando o número calculado de prótons aromáticos.

3.4.1.3.2.2 RMN de ^{13}C

As alterações estruturais das lenhinas de *E. globulus*, *E. urograndis*, *B. pendula*, *E. grandis* e *A. mangium* decorrentes do processo kraft foram estudadas por espectroscopia quantitativa de RMN de ^{13}C por comparação dos dados resultantes das lenhinas das pastas com o mesmo índice kappa com os dados relativos às lenhinas das madeiras respectivas. A atribuição aos sinais de carbono em elementos estruturais foi apresentada na TABELA 3.17 (secção 3.3.1.3.2.2) tendo sido realizada com base na literatura [194,261,269,279,282-287] e aplicada aos espectros adquiridos. Os espectros de RMN de ^{13}C das lenhinas das pastas

das cinco espécies são apresentados na FIGURA 3.35 e os resultados da análise quantitativa encontram-se na TABELA 3.37 onde se encontram incluídos também os resultados relativos às lenhinas das madeiras respectivas.

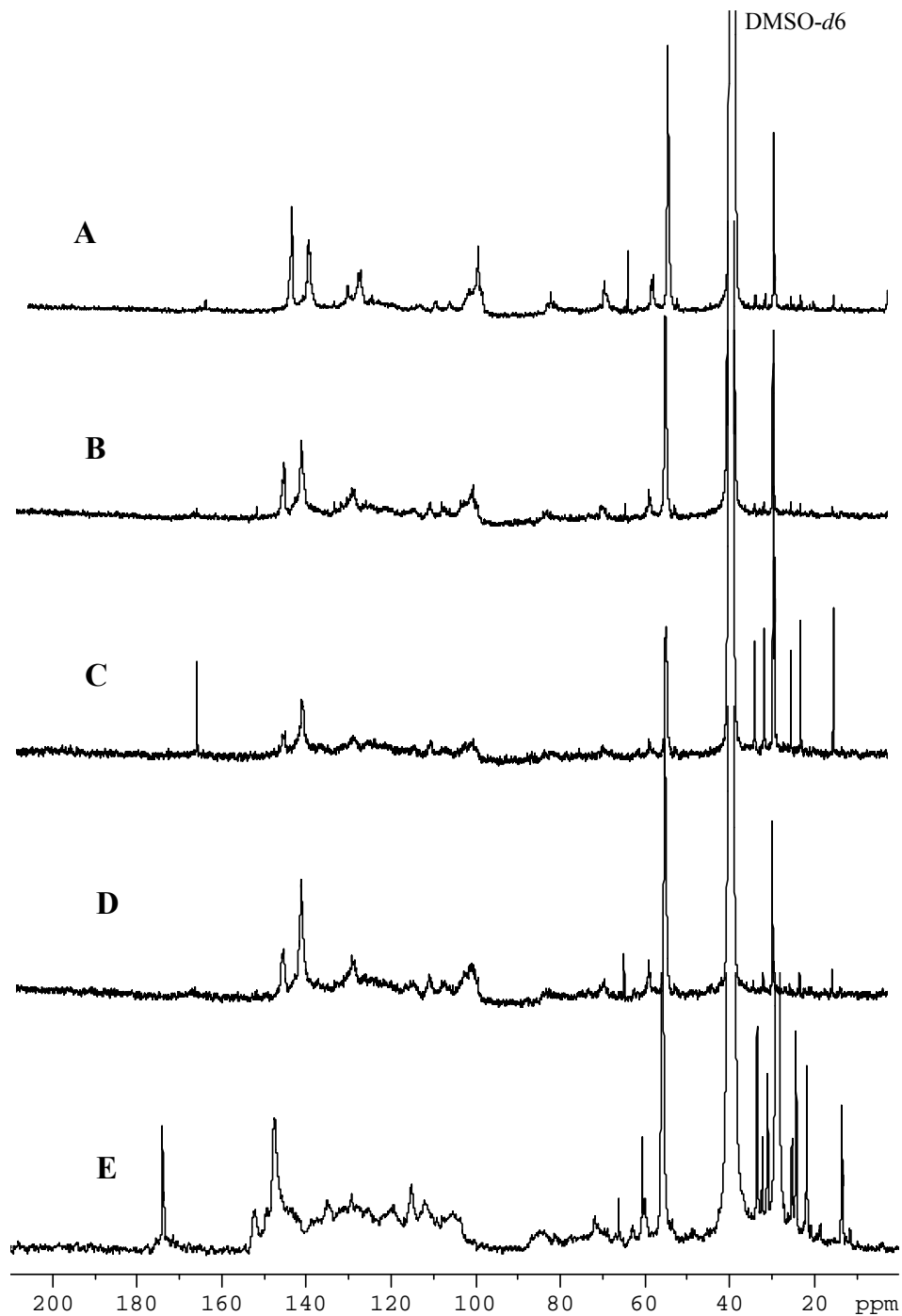


FIGURA 3.35 - Espectros de RMN de ^{13}C quantitativo das lenhinas das pastas com índice kappa 16-19 de *E. globulus* (A), *E. urograndis* (B), *B. pendula* (C), *E. grandis* (D) e *A. mangium* (E) (em DMSO- d_6)

TABELA 3.37 - Frequência de elementos estruturais, obtida por RMN de ^{13}C , das lenhinas das pastas com índice kappa 16-19*

| Elemento estrutural | Número de grupo ou estrutura/ C_6 | | | | |
|---|--|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | LEglo 19 | LEuro 18 | LBpen 18 | LEgra 16 | LAmam 16 |
| β -5 e β - β | (0,15) 0,10 | (0,10) 0,10 | (0,10) 0,10 | (0,10) 0,12 | (0,11) 0,10 |
| Grupos metoxilo | (1,76) 1,36 | (1,52) 1,13 | (1,52) 0,96 | (1,57) 1,09 | (1,31) 0,97 |
| Estruturas β -O-4 sem $\text{C}\alpha=\text{O}$ | (0,53) 0,39 | (0,51) 0,26 | (0,55) 0,21 | (0,55) 0,27 | (0,43) 0,26 |
| Estruturas β -O-4 com $\text{C}\alpha=\text{O}$ | (0,07) 0,12 | (0,07) 0,09 | (0,07) 0,07 | (0,07) 0,08 | (0,13) 0,09 |
| $\text{C}_{\text{aromático}}\text{-H}$ | (2,1) 2,1 | (2,1) 2,0 | (2,1) 1,9 | (2,1) 1,9 | (2,2) 2,1 |
| $\text{C}_{\text{aromático}}\text{-C}$ | (1,8) 2,0 | (1,8) 2,1 | (1,9) 2,2 | (1,8) 2,1 | (1,7) 1,9 |
| $\text{C}_{\text{aromático}}\text{-O}$ | (2,1) 1,9 | (2,1) 1,9 | (2,0) 1,9 | (2,1) 2,0 | (2,1) 2,0 |
| S:G:H | (84:14:2) | (66:30:4) | (69:29:2) | (69:27:4) | (48:49:3) |
| | 61:35:4 | 52:39:8 | 39:53:7 | 53:42:5 | 36:63:1 |
| CHO em estruturas do tipo benzaldeído | (0,03) 0,05 | (0,03) 0,05 | (0,04) 0,06 | (0,03) 0,05 | (0,02) 0,03 |
| CHO em estruturas do tipo cinamaldeído | (0,03) 0,06 | (0,03) 0,05 | (0,04) 0,06 | (0,03) 0,05 | (0,07) 0,09 |
| Grupos cetônicos | 0,12) 0,15 | (0,12) 0,18 | (0,11) 0,19 | (0,13) 0,18 | (0,15) 0,21 |

* O primeiro valor indicado na tabela corresponde aos resultados relativos à lenhina da respectiva madeira

A quantificação rigorosa dos elementos estruturais das lenhinas residuais apresenta uma dificuldade acrescida em relação às lenhinas das madeiras devido ao aparecimento, durante o cozimento, de ligações duplas na cadeia lateral da unidade fenilpropano que ocorrem predominantemente em estruturas com éter enólico e estruturas do tipo estireno e estilbeno (FIGURA 1.19, secção 1.4.3.1.2). À excepção do carbono β em estruturas com o grupo éter enólico, cujo sinal surge a 144 ppm [279,283], os sinais dos átomos de carbono olefínicos encontram-se na mesma região que os carbonos aromáticos C-H (δ_c 100-123 ppm) [279] ou C-C (δ_c 127-135 ppm) [307]. Em qualquer dos casos, este tipo de estruturas podem causar alguma interferência na análise quantitativa dos espectros de RMN de ^{13}C uma vez que todos os cálculos são realizados em relação ao integral relativo aos carbonos aromáticos δ_c 100-164 ppm.

No intervalo do espectro δ_c 20-43 ppm surgem os sinais de ressonância característicos dos carbonos em grupos alifáticos perto de grupos com oxigénio como álcool, carbonilo ou éter. Os espectros das cinco lenhinas residuais apresentam ressonância nesta região, de modo particularmente intenso no caso das lenhinas das pastas das espécies

B. pendula e *A. mangium*, o que significa que, durante o cozimento, as reacções de deslenhificação conduziram à eliminação dos substituintes da cadeia lateral da unidade fenilpropano e, conseqüentemente, à formação de cadeias laterais saturadas. Esta observação está de acordo com os resultados obtidos por RMN de ^1H , que indicaram uma elevada abundância destes grupos nas lenhinas das pastas finais.

A abundância de estruturas do tipo $\beta\text{-O-4}$ (sem $\text{C}\alpha=\text{O}$) decresceu consideravelmente durante o cozimento kraft, como é possível verificar pelos valores apresentados na TABELA 3.37. O maior decréscimo (62%) é observado para a lenhina de *B. pendula*, enquanto que a menor redução do teor destas estruturas (26%) é observado para a lenhina de *E. globulus*. Em relação aos resultados de RMN de ^1H , as diferenças da abundância são pouco significativas, com excepção da lenhina residual de *E. grandis* e *A. mangium* cujos valor determinado por RMN de ^{13}C são 1,3-1,4 vezes superiores aos valores determinados por RMN de ^1H . Uma interferência possível no integral do sinal de $\text{C}\gamma$ a δ_c 59,0-61,5 ppm, é a presença de estruturas do tipo álcool cinamílico cuja ressonância de $\text{C}\gamma$ surge a cerca de 61,7 ppm. Os sinais correspondentes à ressonância de $\text{C}\beta$ e $\text{C}\alpha$ na mesma estrutura surgem, respectivamente, a 127-128 ppm e 129-130 ppm, no intervalo correspondente à ressonância dos carbonos aromáticos quaternários, como foi já referido anteriormente. A abundância de estruturas do tipo $\beta\text{-O-4}$ (sem $\text{C}\alpha=\text{O}$), com base na ressonância de $\text{C}\gamma$ a δ_c 59,0-61,5 ppm, destaca-se no caso da lenhina de pasta de *E. globulus*: é cerca de 1,4 a 1,95 vezes superior à abundância destas estruturas nas lenhinas das pastas das outras espécies. A diferença mais notória é em relação às lenhinas de *B. pendula* e *A. mangium*, cujos valores são os mais baixos entre todas.

A abundância de estruturas do tipo $\beta\text{-O-4}$ com $\text{C}\alpha=\text{O}$ é dada pelo integral da ressonância a δ_c 62,5-63,8 ppm, região onde surge também a ressonância de $\text{C}\gamma$ em estruturas do tipo $\beta\text{-5}$. A abundância destas estruturas é semelhante nas cinco lenhinas das pastas e não sofreu alterações significativas em relação à abundância detectada nas lenhinas das madeiras respectivas.

Os teores de grupos metoxilo (por anel aromático, calculados a partir do integral na região δ_c 54-57 ppm) das lenhinas das pastas são superiores aos valores obtidos através da análise de metoxilos e análise elementar (TABELA 3.27, secção 3.4.1.2). A diferença entre os dois resultados é menor no caso da lenhina de *E. globulus* (0,18), mas consideravelmente alta no caso da lenhina de *A. mangium* (0,75). Nas lenhinas das restantes espécies, a

diferença compreende-se entre 0,30 e 0,35. No entanto, a relação dos teores destes grupos nas cinco lenhinas mantém-se, destacando-se a lenhina de *E. globulus* por apresentar o valor superior a todas as outras e a lenhina de *A. mangium* por apresentar o valor mais baixo.

O integral na região δ_c 51,0-53,8 ppm é atribuído essencialmente a C_β em estruturas do tipo pino-/seringaresinol e também em estruturas do tipo fenilcumarana (β - β e β -5). A análise quantitativa dos espectros de NMR de ^{13}C revelou um decréscimo de abundância destas estruturas na lenhina residual de *E. globulus* em relação à lenhina da madeira. No caso da espécie *E. grandis* a abundância destas estruturas sofreu um ligeiro aumento. É sugerido que este aumento é consequência apenas da formação de estruturas do tipo pino-/seringaresinol uma vez que os dados de RMN de 1H (secção anterior) indicaram um substancial aumento de estruturas do tipo β - β da lenhina da madeira até à lenhina da pasta final. Para as restantes espécies, o teor destas estruturas praticamente não sofreu alteração.

A razão S:G:H das lenhinas residuais foi calculada a partir da integração das regiões do espectro δ_c 103-110 ppm (unidades do tipo S), δ_c 110-123 ppm (unidades do tipo G) e o sinal centrado a δ_c 161 ppm (unidade do tipo H). Tal como na lenhina da madeira, a lenhina da pasta de *E. globulus* destaca-se entre todas por apresentar a proporção mais elevada de unidades do tipo S. As lenhinas residuais das espécies de *E. urograndis* e *E. grandis* apresentam proporções de unidades S semelhantes entre si. No entanto, a proporção de unidades do tipo H é superior no caso da lenhina de *E. urograndis*. A lenhina residual da pasta de *B. pendula* sofreu a maior alteração da proporção S:G:H em relação à lenhina da madeira: a proporção de unidades S sofreu um decréscimo de cerca de 44%, enquanto que a proporção de unidades G é cerca de 83% superior à mesma na lenhina da madeira. A alteração estrutural da lenhina desta espécie conduziu à inversão da razão S:G de cerca de 2,4 na lenhina da madeira, para 0,74 na lenhina residual da pasta. A proporção de unidades H também aumentou de 2 para 7 unidades por 100 ufp. No caso da lenhina de *A. mangium*, durante o cozimento kraft, ocorreu um decréscimo da proporção de unidades do tipo S em cerca de 25% e um aumento da proporção de unidades do tipo G. Comparativamente com os resultados obtidos por oxidação com permanganato, não são observáveis diferenças significativas na proporção de unidades do tipo S e G das lenhinas residuais das espécies de *Eucalyptus* e *B. pendula*, o que sugere que os grupos fenólicos se encontram, possivelmente, distribuídos em proporções semelhantes pelos dois tipos de

unidades estruturais da lenhina. No caso da lenhina de *A. mangium*, há uma maior diferença entre os resultados obtidos pelos dois métodos, sendo a proporção de unidades S obtida por RMN de ^{13}C superior à obtida por oxidação com permanganato (TABELA 3.29). Isto sugere que há uma maior incidência de grupos fenólicos livres em unidades do tipo G nesta lenhina. A abundância de unidades estruturais do tipo H quantificada por RMN de ^{13}C é, nas lenhinas de *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula*, superior aos valores encontrados por oxidação com permanganato. Esta observação sugere que as unidades H, nas lenhinas destas espécies, estão maioritariamente eterificadas.

A abundância de carbonos aromáticos terciários (δ_c 100,0-123,0) nas lenhinas das pastas não apresenta, de um modo geral, alterações significativas em relação às lenhinas das madeiras respectivas. O teor deste tipo de carbonos nas lenhinas residuais é o resultado de alterações da proporção entre unidades S e G e das reacções de condensação. A abundância de carbonos aromáticos ligados a oxigénio (δ_c 137-156) não sofreu também alterações durante o cozimento kraft, apesar de ocorrer um aumento de ligações do tipo éter bifenílico (4-O-5) segundo os resultados de oxidação com permanganato. As lenhinas residuais contêm mais carbonos quaternários (δ_c 123,0-137,0) do que as lenhinas das madeiras respectivas, facto que é coerente com a quantidade crescente de estruturas do tipo fenilcumarana (β -5) e bifenílicas (β - β) detectada por oxidação com permanganato. No entanto, no intervalo de desvio químico considerado para este tipo de carbonos é incluída a contribuição de C α e C β em unidades do tipo álcool cinâmico e C-2 e C-6 em unidades H, o que pode sobrevalorizar a quantificação de carbonos quaternários. Durante o cozimento ocorre um progressivo enriquecimento em estruturas condensadas (já existentes na madeira e formadas durante o cozimento) uma vez que estas não são tão facilmente degradadas e dissolvidas como estruturas envolvendo ligações éter, agravado pela menor facilidade de as degradar em fase heterogénea.

Os carbonos de grupos carbonilo em diferentes tipos de unidades são quantificados através da integração da região δ_c 191-210 ppm. O teor de grupos aldeído em unidades do tipo benzaldeído (δ_c 191-192 ppm) e em unidades do tipo cinamaldeído (δ_c 193.5-194.5 ppm) sofreram um ligeiro aumento nas lenhinas residuais em relação às lenhinas das madeiras não havendo, no entanto, diferenças relevantes entre as cinco espécies. Por outro lado, a abundância de carbonos em grupos cetónicos nas posição α e β (δ_c 195-210 ppm)

sofreu um aumento mais significativo (entre 25% a 70%) em relação às lenhinas das madeiras.

3.4.1.3.3 CROMATOGRAFIA DE PERMEACÃO EM GEL

O peso molecular médio ponderado das lenhinas das pastas com índice kappa 16-19 e pastas das três fases de deslenhificação foram determinada por cromatografia de permeação em gel, nas mesmas condições que as descritas para as lenhinas das madeiras.

A TABELA 3.38 apresenta os valores obtidos para as lenhinas das pastas com índice kappa 16-19. Na mesma tabela são apresentados os valores relativos às madeiras respectivas.

TABELA 3.38 - Peso molecular médio ponderado das lenhinas das pastas *

| Lenhina | \overline{M}_w / Da |
|----------|-----------------------|
| LEglo 19 | (2360) 1820 |
| LEuro 18 | (2290) 1400 |
| LBpen 18 | (2230) 1360 |
| LEgra 16 | (2160) 1280 |
| LAman 16 | (2230) 1400 |

* O primeiro valor indicado na tabela corresponde aos resultados relativos à lenhina da madeira respectiva

A lenhina da pasta de *E. globulus* possui peso molecular médio ponderado superior às outras lenhinas. Simultaneamente, é a que apresenta a menor redução em relação à massa molecular da madeira (cerca de 23%), o que é coerente com a menor diminuição de estruturas β -O-4, consequência da menor carga alcalina utilizada no cozimento desta espécie. Por outro lado, esta observação pode ser consequência da fragmentação da lenhina que resulta em fracções de baixo peso molecular facilmente solúveis no licor de cozimento. As lenhinas de *E. urograndis*, *B. pendula* e *A. mangium* apresentam valores semelhantes entre si, sendo a lenhina da pasta de *E. grandis* a que possui o valor mais baixo, representando cerca de 90% do valor relativo à lenhina de *E. globulus*. Este comportamento pode estar relacionado com a estrutura inicial da lenhina. Factores como as razões nC:C e S:G e teor de estruturas do tipo β -O-4 influenciam directamente a deslenhificação e a posterior remoção dos fragmentos resultantes da parede celular da

fibra. Por outro lado, para atingir o mesmo índice kappa, as pastas destas espécies foram preparadas utilizando uma carga alcalina mais elevada, o que provavelmente aumentou não só a despolimerização mas também induziu alterações estruturais que não facilitaram a dissolução dos fragmentos resultantes.

O peso molecular das lenhinas nas três fases de deslenhificação foi também determinada com o objectivo comparar a sua evolução ao longo do cozimento para as espécies *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula*. A comparação dos valores (TABELA 3.39) mostra que, de um modo geral, o peso molecular decresce à medida que o tempo de cozimento aumenta.

TABELA 3.39 - Peso molecular médio ponderado das lenhinas das madeiras e pastas

| Lenhina | \overline{M}_w / Da |
|-----------|-----------------------|
| LEglo | 2360 |
| LEglo 70 | 2230 |
| LEglo 120 | 2040 |
| LEglo 160 | 1820 |
| LEuro | 2290 |
| LEuro 70 | 2290 |
| LEuro 120 | 2100 |
| LEuro 160 | 1400 |
| LBpen | 2230 |
| LBpen 70 | 2160 |
| LBpen 120 | 1980 |
| LBpen 160 | 2160 |

Esta observação está de acordo com a sucessiva despolimerização que a lenhina sofre ao longo do cozimento. No caso de *E. globulus* o decréscimo é gradual não sendo notórias diferenças em nenhuma fase do processo. Já no caso da lenhina de *E. urograndis*, na fase inicial do cozimento não ocorre variação do peso molecular, sofrendo posteriormente, na passagem da fase principal para a fase residual do cozimento (LEuro160) um decréscimo abrupto. Por outro lado, a lenhina da *B. pendula* sofre um aumento entre os 120 e 160 minutos de cozimento (passagem da fase principal para a fase residual). Esta observação pode ter como origem a intensificação da dissolução de fragmentos de lenhina de baixo peso molecular produzidos nas reacções de deslenhificação nas fases precedentes do cozimento.

3.4.2 ESTRUTURA DAS XILANAS

3.4.2.1 ISOLAMENTO DAS XILANAS

Tal como as xilanas das madeiras, as xilanas das pastas com índice kappa 16-19 e as xilanas das pastas nas diferentes fases de deslenhificação foram isoladas com solução KOH 10% e DMSO a partir das holoceluloses isoladas com solução de ácido peracético. Os rendimentos das xilanas isoladas com solução alcalina foram superiores a 50% (TABELA 2.7, secção 2.5.2.2). Tal como foi anteriormente referido, apesar de ser inevitável a degradação alcalina parcial das xilanas isoladas por este método (como, por exemplo, a hidrólise alcalina dos grupos acetilo), o elevado rendimento de extracção permite estabelecer um bom compromisso entre representatividade das xilanas nativas e a extensão da degradação. Estas xilanas foram utilizadas para análise de ligações por metilação parcial. Por outro lado, a extracção suave com DMSO, apesar dos baixos rendimentos obtidos para as xilanas das pastas com tempo de cozimento superior (menor índice kappa) permite uma maior preservação da estrutura original do polissacarídeo, particularmente os grupos *O*-acetilo. Estas xilanas foram submetidas a análise por RMN de ¹H e cromatografia de permeação em gel. As xilanas das pastas são designadas pela letra X, seguido da designação da pasta de cada espécie conforme foi apresentado no capítulo 3.2 (TABELAS 3.5 E 3.8).

3.4.2.2 COMPOSIÇÃO EM MONOSSACARÍDEOS

As composições em monossacarídeos das xilanas das pastas com índice kappa 16-19 e pastas em diferentes fases da deslenhificação kraft são apresentadas, respectivamente, nas TABELAS 3.40 E 3.41. Entre os dois tipos de hemicelulose, obtidos através de metodologias distintas são observadas algumas pequenas diferenças relativamente à composição em monossacarídeos que podem ser atribuídas ao método de extracção. A diferença mais relevante está associada com a proporção molar do monossacarídeo galactose. Enquanto que nas xilanas isoladas com solução alcalina das pastas de *Eucalyptus* com índice kappa 16-19 apresentam uma proporção de galactose entre 1-2%, no caso das xilanas isoladas com DMSO, este monossacarídeo surge apenas na xilana de *E. globulus*. Uma vez que as

xilanas das espécies de *Eucalyptus* em estudo possuem ramificação em *O*-2 com ácido 4-*O*-metilglucurónico substituído em *O*-2 com galactose (secção 3.3.2.3), estes resultados sugerem que a extracção suave com DMSO conduziu ao isolamento de uma fracção da xilana com menor proporção desta ramificação. No entanto, esta diferença não é observada entre as xilanas isoladas pelos dois métodos das pastas em diferentes fases de deslenhificação (TABELA 3.41).

TABELA 3.40 - Composição em monossacarídeos (mol %) das hemiceluloses das pastas índice kappa 16-19 pelas duas metodologias distintas

| Xilanas | Monossacarídeo, mol % | | | | | | | | | |
|----------|-----------------------|-----|-----|-----|-----|---------------------|-----|-----|-----|-----|
| | Isolamento com KOH | | | | | Isolamento com DMSO | | | | |
| | Rha | Ara | Xyl | Gal | Glc | Rha | Ara | Xyl | Gal | Glc |
| XEglo 19 | 1 | 0 | 97 | 2 | 1 | 0 | 0 | 99 | 1 | 0 |
| XEuro 18 | 1 | 1 | 97 | 1 | 1 | 0 | 0 | 98 | 0 | 2 |
| XBpen 18 | 0 | 1 | 98 | 0 | 1 | 0 | 1 | 98 | 0 | 1 |
| XEgra 16 | 1 | 1 | 97 | 1 | 1 | 0 | 1 | 98 | 0 | 1 |
| XAman 16 | 0 | 1 | 98 | 0 | 1 | 0 | 1 | 98 | 0 | 1 |

TABELA 3.41 - Composição em monossacarídeos (mol %) das hemiceluloses das pastas isoladas pelas duas metodologias distintas: com solução KOH 10% e com DMSO

| Xilanas | Monossacarídeo, mol % | | | | | | | | | |
|-----------|-----------------------|-----|-----|-----|-----|---------------------|-----|-----|-----|-----|
| | Isolamento com KOH | | | | | Isolamento com DMSO | | | | |
| | Rha | Ara | Xyl | Gal | Glc | Rha | Ara | Xyl | Gal | Glc |
| XEglo 70 | 0 | 0 | 95 | 4 | 1 | 1 | 0 | 92 | 4 | 3 |
| XEglo 120 | 0 | 0 | 96 | 3 | 1 | 0 | 0 | 94 | 4 | 2 |
| XEglo 160 | 1 | 0 | 97 | 2 | 0 | 0 | 0 | 99 | 1 | 0 |
| XEuro 70 | 1 | 0 | 94 | 4 | 1 | 1 | 1 | 91 | 3 | 4 |
| XEuro 120 | 0 | 0 | 96 | 2 | 2 | 0 | 0 | 95 | 3 | 2 |
| XEuro 160 | 1 | 0 | 97 | 0 | 2 | 0 | 0 | 99 | 0 | 1 |
| XBpen 70 | 1 | 0 | 97 | 1 | 1 | 1 | 0 | 97 | 1 | 1 |
| XBpen 120 | 0 | 0 | 98 | 1 | 1 | 0 | 0 | 98 | 1 | 1 |
| XBpen 160 | 0 | 0 | 99 | 0 | 1 | 0 | 1 | 98 | 0 | 1 |

Uma explicação possível para estas observações é a de que a fracção de xilana remanescente na pasta é menos acessível; esta sugestão é suportada também pelos rendimentos baixos obtidos no isolamento das xilanas das pastas (TABELA 2.7, secção 2.5.2.2). Não é de excluir ainda a possibilidade da galactose detectada nas xilanas das pastas ter origem não só na cadeia lateral da xilana como também noutras fracções de

hemiceluloses pouco abundantes presentes nas madeiras de folhosas.

3.4.2.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

3.4.2.3.1 ANÁLISE DE LIGAÇÕES

As xilanas das pastas com índice kappa 16-19 e das pastas com diferentes tempos de cozimento foram submetidas a análise por metilação parcial. Os resultados são apresentados na TABELA 3.42 e TABELA 3.43.

TABELA 3.42 - Resultados da análise de ligações das xilanas das pastas com índice kappa 16-19*

| Unidade estrutural deduzida | Abundância relativa, mol % | | | | |
|-------------------------------|----------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | XEglo 19 | XEuro 18 | XBpen 18 | XEgra 16 | XAman 16 |
| Xylp-(1→) | (1,0) 2,3 | (1,3) 2,8 | (0,9) 1,5 | (2,8) 2,2 | (0,7) 0,6 |
| →4)-Xylp-(1→ | (86,7) 92,3 | (84,2) 91,4 | (90,6) 96,0 | (83,5) 92,3 | (86,5) 95,9 |
| →2,4)-Xylp-(1→ | (12,3) 5,4 | (14,5) 5,8 | (8,5) 2,5 | (13,7) 5,5 | (12,8) 3,5 |
| MeGlcA-(1→ | (7,1) 1,4 | (9,8) 1,7 | (7,1) 1,7 | (8,9) 3,3 | (9,9) 1,1 |
| →2)-MeGlcA-(1→ | (2,5) 1,3 | (2,3) 0,7 | (0,0) 0,0 | (2,4) 0,9 | (0,0) 0,0 |
| Galp-(1→ | (2,0) 1,7 | (2,5) 2,8 | (0,9) vest. | (2,1) 1,1 | (0,2) vest. |
| Substituição total por MeGlcA | (9,6) 2,7 | (12,1) 2,4 | (7,1) 1,7 | (11,3) 4,2 | (9,9) 1,1 |

* primeiro valor indicado na tabela corresponde aos resultados relativos à lenhina da madeira respectiva. As diferenças entre estes valores e os apresentados na TABELA 3.21 devem-se à diferente base de cálculo das 100 unidades de xilose.

As xilanas residuais das pastas com índice kappa 16-19 apresentam diferentes graus de ramificação. O número de grupos MeGlcA substituintes nas cinco pastas encontra-se compreendido entre 1,1% (na xilana de *A. mangium*) e 4,2% (na xilana de *E. grandis*), sendo consideravelmente inferiores aos valores encontrados nas xilanas das madeiras. Na xilana de *E. grandis* tanto as unidades terminais como as substituídas sofrem uma redução de abundância de cerca de 63%. No caso das xilanas das espécies *E. globulus* e *E. urograndis*, enquanto a frequência da unidade terminal MeGlcA sofre uma redução de cerca de 80% durante o cozimento (de 7-10/100 Xyl para 1-2/100 Xyl), a abundância relativa da unidade substituída decresce de 2-3/100 Xyl para cerca de 1/100 Xylp o que traduz uma redução de 50% e 70% nos casos, respectivamente, do *E. globulus* e *E. urograndis* (TABELA 3.42). Esta observação sugere que os grupos MeGlcA substituídos em

O-2 são mais resistentes à degradação alcalina do que as unidades terminais, atrasando as reacções de *peeling* e a consequente dissolução dos fragmentos de xilana.

TABELA 3.43 - Resultados da análise de ligações das xilanas das pastas nas diferentes fases da deslenhificação

| Unidade estrutural deduzida | Abundância relativa, mol % | | | |
|-----------------------------|----------------------------|---------|----------|----------|
| | XEglo | XEglo70 | XEglo120 | XEglo160 |
| Xylp-(1→) | 1,0 | 1,4 | 1,9 | 2,3 |
| →4)-Xylp-(1→ | 86,7 | 87,2 | 88,0 | 92,3 |
| →2,4)-Xylp-(1→ | 12,3 | 11,4 | 10,1 | 5,4 |
| MeGlcA-(1→ | 7,1 | 5,5 | 5,5 | 1,4 |
| →2)-MeGlcA-(1→ | 2,5 | 2,7 | 2,3 | 1,3 |
| Galp-(1→ | 2,0 | 1,8 | 2,3 | 1,7 |
| | XEuro | XEuro70 | XEuro120 | XEuro160 |
| | | | | |
| Xylp-(1→) | 1,3 | 2,0 | 1,4 | 3,8 |
| →4)-Xylp-(1→ | 84,2 | 82,9 | 88,3 | 89,8 |
| →2,4)-Xylp-(1→ | 14,5 | 15,1 | 10,3 | 6,4 |
| MeGlcA-(1→ | 9,8 | 8,7 | 6,1 | 1,9 |
| →2)-MeGlcA-(1→ | 2,3 | 2,9 | 1,6 | 0,8 |
| Galp-(1→ | 2,5 | 1,6 | 1,3 | 1,0 |
| | XBpen | XBpen70 | XBpen120 | XBpen160 |
| | | | | |
| Xylp-(1→) | 0,9 | 1,2 | 1,7 | 2,9 |
| →4)-Xylp-(1→ | 90,6 | 90,0 | 90,2 | 92,5 |
| →2,4)-Xylp-(1→ | 8,5 | 8,8 | 8,1 | 4,6 |
| MeGlcA-(1→ | 7,1 | 5,6 | 5,6 | 2,7 |
| →2)-MeGlcA-(1→ | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Galp-(1→ | 0,9 | 0,2 | Vest. | 0,0 |

Os resultados da análise de ligações das xilanas das pastas (TABELA 3.43) demonstra que ocorre uma diminuição da abundância relativa dos grupos MeGlcA (unidades [GlcA-(1→] e [→2)-GlcA-(1→]) na cadeia de xilana desde o início do cozimento. Este fenómeno é devido não só à hidrólise alcalina mas também à conversão do MeGlcA em ácido hexenurónico [108]. No entanto, a maior redução da ramificação da cadeia ocorre após ter sido atingida a temperatura máxima do cozimento (160°C), entre 120 e 160 minutos, ou seja, durante a fase principal do cozimento como demonstra a representação gráfica da FIGURA 3.36. Esta alteração é provavelmente devida à intensificação das reacções de *peeling* e clivagem aleatória de ligações glicosídicas, favorecidas também pelo aumento da deslenhificação da madeira que aumenta a acessibilidade das xilanas.

A análise dos resultados da TABELA 3.42 e TABELA 3.43 permite verificar que há uma discrepância entre o teor de unidades [→2,4)-Xylp-(1→] e a abundância relativa total de

unidades totais MeGlcA. Esta discrepância pode ser atribuída à conversão de uma parte das unidades MeGlcA em ácido hexenurónico [108] e à presença de grupos acetilo na posição *O*-2 resistentes às condições alcalinas utilizadas no cozimento e na análise por metilação parcial. No entanto, o decréscimo da abundância relativa das unidades [GlcA-(1→] e [→2)-GlcA-(1→] é, em geral, coerente com o decréscimo da frequência das unidades [→2,4)-Xylp-(1→], conforme ilustra a FIGURA 3.37.

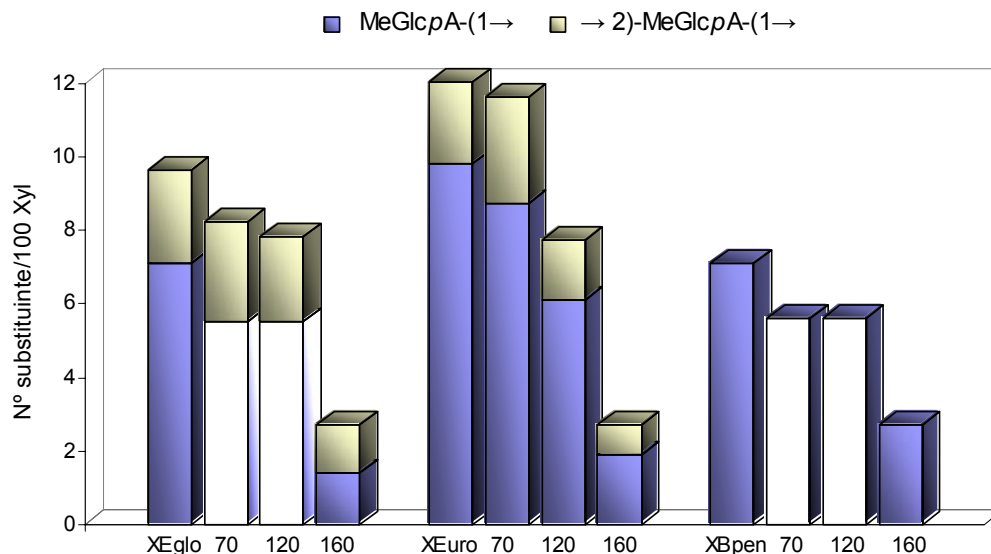


FIGURA 3.36 – Evolução da abundância relativa de unidades MeGlcA nas xilanas ao longo do cozimento

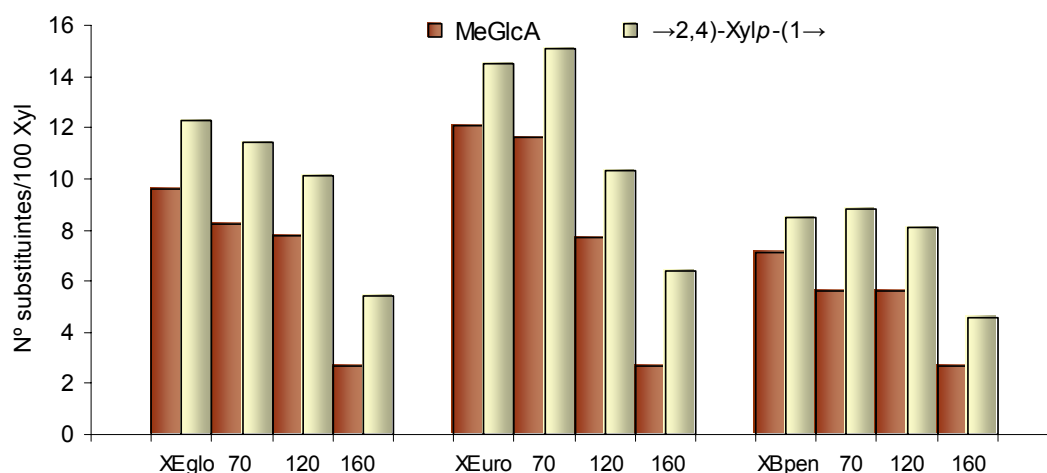


FIGURA 3.37 - Evolução da abundância relativa de unidades MeGlcA e [→2,4)-Xylp-(1→] nas xilanas ao longo do cozimento

(70, 120 e 160 referem-se ao tempo de cozimento: 70 minutos - fim da fase inicial, 120 minutos - fase principal e 160 minutos - fase residual do cozimento kraft)

3.4.2.3.2 RMN DE ^1H

As xilanas isoladas com DMSO das pastas com índice kappa 16-19 e xilanas das pastas das diferentes fases do cozimento kraft foram analisadas por RMN de ^1H .

Os espectros de próton na região δ_{H} 4,2-5,5 ppm das xilanas das pastas com índice kappa 16-19 são apresentados na FIGURA 3.38. O sinal correspondente ao próton anomérico da unidade de MeGlcA está presente mas é notório a sua baixa intensidade em relação ao observado nos espectros de RMN de ^1H das xilanas das madeira (FIGURA 3.15, secção 3.3.2.3.2). Nos espectros das xilanas das pastas de *Eucalyptus* é ainda visível o sinal correspondente ao próton anómerico em unidades de MeGlcA substituído, confirmando mais uma vez a permanência de uma fracção destas unidades nas xilanas residuais das pastas. Estes espectros apresentam predominantemente os sinais de prótons em diferentes unidades de xilose acetilada, permitindo a sua identificação e quantificação. Surpreendentemente, uma parte significativa de grupos acetilo inicialmente presentes na madeira permanece nas pastas finais das cinco espécies, que apresentam ainda um grau de substituição de 9-11%.

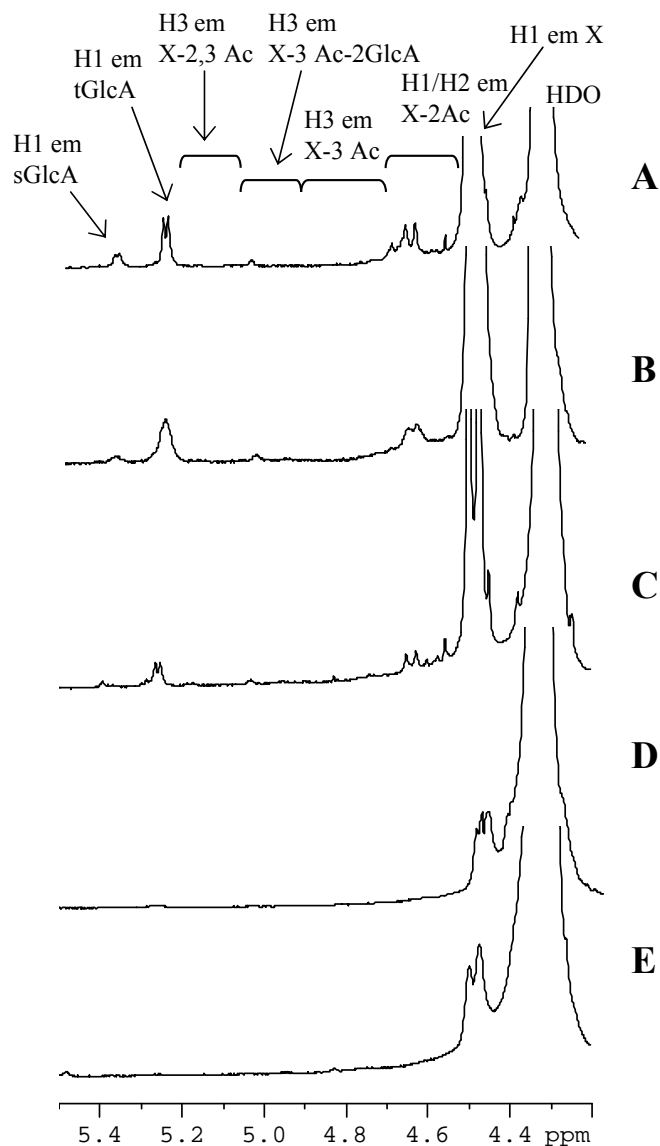


FIGURA 3.38 - Expansão do espectro de RMN de ^1H das xilanas das pastas com índice kappa 16-19 de *E. globulus* (A), *E. urograndis* (B), *B. pendula* (C), *E. grandis* (D) e *A. mangium* (E) (D_2O)

X – Unidades de xilose sem substituintes;
 X-2Ac, X-3Ac e X-2,3Ac – Unidades de xilose com substituição por OAc em *O*-2, *O*-3, *O*-2 e *O*-3, respectivamente;
 X-3Ac-2GlcA – Unidades com substituição em *O*-3 por OAc e em *O*-2 por MeGlcA
 TGlcA - Unidade MeGlcA terminal;
 SGlcA - GlcA com substituição em *O*-2;
 SGlcA - MeGlcA com substituição em *O*-2;

A FIGURA 3.39 apresenta a abundância relativa de cada tipo de grupo acetilo. Em todas as pastas, o tipo de substituição mais frequente das unidades de xilose é em *O*-2 exclusivamente (4-7%) apesar de estarem presentes ainda teores significativos de X-3Ac, X-2,3Ac e X-3Ac-2GlcA nas pastas finais das cinco espécies. A presença do grupo acetilo em *O*-2 pode ser responsável pela discrepância entre as proporções de xilose substituída em *O*-2 e o total de unidades MeGlcA previamente observada por análise por metilação, uma vez que aumenta artificialmente a abundância da estrutura $[\rightarrow 2,4)\text{-Xylp}\text{-}(1\rightarrow]$ deduzida.

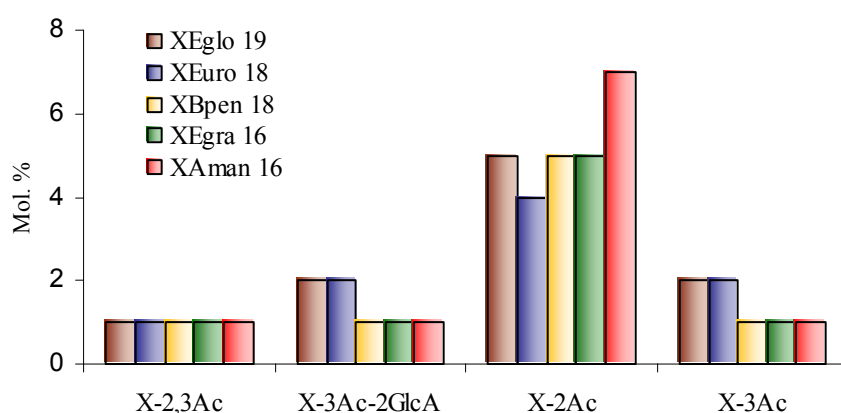


FIGURA 3.39 - Distribuição de grupos acetilo e abundância relativa por 100 unidades de xilose (mol %) nas xilanas das pastas com índice kappa 16-19

X-2Ac, X-3Ac e X-2,3Ac – Unidades de xilose com substituição por OAc em *O*-2, *O*-3, *O*-2 e *O*-3, respectivamente;

X-3Ac-2GlcA – Unidades com substituição em *O*-3 por OAc e em *O*-2 por MeGlcA

A análise por RMN de ^1H das xilanas das pastas confirmam, de um modo geral, os resultados obtidos por análise por metilação relativos ao comportamento dos grupos MeGlcA ao longo das diferentes fases do cozimento kraft. Tal como no caso das xilanas das madeiras (secção 3.3.2.3.2) e das pastas com o mesmo índice kappa, estes espectros apresentam principalmente sinais relativos aos prótons em unidades acetiladas de xilose, pelo que a análise destes espectros permite inferir acerca da evolução destas unidades ao longo do cozimento kraft para as espécies *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula*. A TABELA 3.44 apresenta a evolução do grau de substituição e a FIGURA 3.40 resume os

resultados obtidos relativos a cada tipo de unidade de xilose substituída para as xilanas das pastas nas diferentes fases de deslenhificação.

TABELA 3.44 - Grau de substituição por grupos acetilo das xilanas das madeiras e pastas

| Espécie | Grau de substituição, % | | | | Pastas ik 16-19 |
|----------------------|-------------------------|----|-----|-----|--------------------|
| | Madeira | 70 | 120 | 160 | |
| <i>E. globulus</i> | 51 | 18 | 16 | 11 | 11 |
| <i>E. urograndis</i> | 51 | 14 | 13 | 8 | 10 |
| <i>B. pendula</i> | 48 | 18 | 13 | 11 | 9 |
| <i>E. grandis</i> | 54 | - | - | - | 9 |
| <i>A. mangium</i> | 48 | - | - | - | 11 |

ik - índice kappa; 70, 120 e 160 referem-se ao tempo de cozimento: 70 minutos - fim da fase inicial, 120 minutos - fase principal e 160 minutos - fase residual do cozimento kraft

Tal como esperado, o grau de acetilação decresce drasticamente na fase inicial do cozimento (até 70 minutos) de 48-54% para 14-18% correspondendo a uma eliminação de grupos acetilo de cerca de 60-70% (TABELA 3.44). Os grupos acetilo na posição *O*-2 da unidade de xilose (X-2Ac) são os mais resistentes à hidrólise alcalina conforme demonstra a FIGURA 3.40. Nas etapas subsequentes (70-160 min) ocorre, de um modo geral, um decréscimo menos acentuado do grau de substituição. No caso da xilana de *E. urograndis* é observável um aumento de unidades acetiladas em *O*-3 com e sem substituição em *O*-2 por MeGlcA (X-3Ac-2GlcA e X-3Ac), o que poderá dever-se à maior solubilização no licor de cozimento de uma fracção de xilana sem substituintes ou com unidades X-2,3Ac e X-2Ac. No fim dos 160 minutos de cozimento, as percentagens de substituintes remanescentes são 22%, 16% e 23% do inicial, para as xilanas de, respectivamente, *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula*. A inesperada persistência dos grupos acetilo nas xilanas das pastas após o tratamento alcalino subjacente ao cozimento kraft pode ser explicada parcialmente pela localização heterogénea e inacessibilidade das xilanas na parede celular da madeira; este facto, associado ao efeito local tamponizante causado pela neutralização do meio alcalino pelos hidroxilácidos (provenientes da degradação alcalina da xilana) e hidrólise de parte dos grupos acetilo pode exercer efeito protector mantendo, por isso, intacta uma percentagem dos grupos acetilo inicialmente presentes nas xilanas das madeiras.

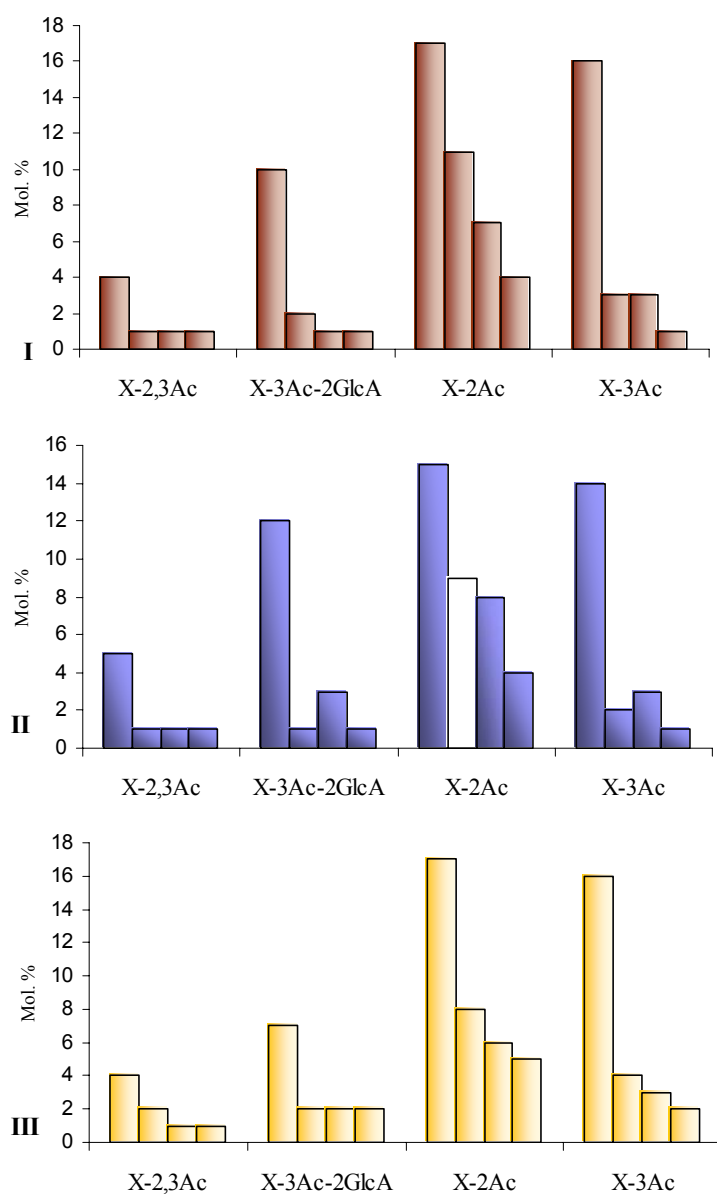


FIGURA 3.40 - Distribuição de grupos acetilo e abundância relativa por 100 unidades de xilose (mol %) nas xilanas das pastas nas diferentes fases de deslenhificação das espécies *E. globulus* (I), *E. urograndis* (II) e *B. pendula* (III)

(A ordem de apresentação de dados para as três espécies é: madeira e pastas de 70, 120 e 160 minutos de cozimento)

X-2Ac, X-3Ac e X-2,3Ac – Unidades de xilose com substituição por OAc em *O*-2, *O*-3, *O*-2 e *O*-3, respectivamente;

X-3Ac-2GlcA – Unidades com substituição em *O*-3 por OAc e em *O*-2 por MeGlcA

3.4.2.3.3 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL

O peso molecular médio ponderado das xilanas isoladas com DMSO foi determinado por GPC. A TABELA 3.45 apresenta os valores obtidos para as xilanas das pastas nas três fases do cozimento kraft e pastas com índice kappa 16-19.

TABELA 3.45 - Peso molecular médio ponderado das xilanas das madeiras e pastas

| Espécie | \overline{M}_w / kDa | | | | |
|----------------------|------------------------|----|-----|-----|--------------------|
| | Madeira | 70 | 120 | 160 | Pastas ik 16-19 |
| <i>E. globulus</i> | 31 | 26 | 17 | 16 | 16 |
| <i>E. urograndis</i> | 31 | 25 | 16 | 14 | 14 |
| <i>B. pendula</i> | 24 | 20 | 15 | 13 | 11 |
| <i>E. grandis</i> | 25 | - | - | - | 14 |
| <i>A. mangium</i> | 28 | - | - | - | 13 |

ik - índice kappa; 70, 120 e 160 referem-se ao tempo de cozimento: 70 minutos - fim da fase inicial, 120 minutos - fase principal e 160 minutos - fase residual do cozimento kraft

Entre as xilanas das pastas com índice kappa 16-19, a que apresenta maior peso molecular é a de *E. globulus*, correspondendo a uma redução de 48% em relação à xilana da madeira. As xilanas de *E. urograndis*, *B. pendula* e *A. mangium* sofreram uma redução semelhante de peso molecular (redução de 54-55% em relação à da madeira correspondente), mas a primeira apresenta a peso molecular mais baixa entre todas. A xilana de *E. grandis* sofreu a menor redução entre todas (44%).

Ao longo do cozimento ocorre um decréscimo do peso molecular para as três espécies, mais acentuado até metade da fase principal (120 minutos), o que coincide com o aumento da temperatura durante o cozimento kraft e também com a intensa perda de xilose (resultados apresentados na secção 3.2.2.3). Durante a fase residual do cozimento as xilanas de *E. urograndis* e *B. pendula* apresentam um decréscimo mais acentuado da peso molecular do que a xilana de *E. globulus*. Uma vez que nesta fase do cozimento a perda de xilose é baixa, é sugerido que o decréscimo de peso molecular observado se deve essencialmente à hidrólise aleatória das ligações glicosídicas que não conduzem necessariamente à solubilização desta.

3.4.3 CELULOSE

As celulosas das pastas com índice kappa 16-19 foram isoladas e analisadas por difracção de raios x de forma a conhecer as alterações induzidas pelo cozimento kraft nas cinco espécies. À semelhança das celulosas das madeiras, foi realizada a análise de monossacarídeos das celulosas das pastas para proceder aos cálculos do grau de cristalinidade com correcção do teor de monossacarídeos que não a glucose. As celulosas das pastas são designadas pela letra C, seguido da designação da pasta de cada espécie conforme foi apresentado no capítulo 3.2 (TABELAS 3.5 E 3.8).

A TABELA 3.46 apresenta as dimensões dos três eixos da célula unitária (a, b e c), ângulo β e os valores de largura média do cristalito. Os resultados indicam que ocorreu distorção da célula unitária monoclinica, como é evidenciado pelo decréscimo do ângulo β , provavelmente associada à conversão parcial de celulose I em celulose II no meio fortemente alcalino do cozimento kraft.

TABELA 3.46 – Dimensões da célula unitária (de acordo com o modelo de celulose I de Meyer-Mish) das celulosas das pastas índice kappa 16-19*

| Celulose | a, Å | b, Å | c, Å | β , ° | d ₀₀₂ , Å |
|----------|-----------|-----------|-------------|-------------|----------------------|
| CEglo 19 | (8,1) 8,1 | (7,9) 8,0 | (10,4) 10,4 | (83) 78 | (46,2) 55,9 |
| CEuro 18 | (8,0) 7,9 | (7,9) 7,9 | (10,4) 10,4 | (84) 83 | (46,0) 56,6 |
| CBpen 18 | (8,0) 7,9 | (7,9) 8,0 | (10,4) 10,4 | (85) 79 | (44,3) 53,7 |
| CEgra 16 | (8,0) 8,0 | (7,9) 8,0 | (10,4) 10,4 | (84) 78 | (47,3) 59,3 |
| CAman 16 | (8,1) 8,1 | (8,0) 8,0 | (10,4) 10,4 | (80) 80 | (47,4) 59,0 |

* primeiro valor indicado na tabela corresponde aos resultados relativos à celulose da madeira respectiva

Em relação à largura média do cristalito (d₀₀₂) verifica-se um aumento significativo nas celulosas das pastas finais em relação às celulosas das madeiras, fenómeno também observado após o cozimento kraft de uma resinosa, embora com menor aumento total [308]. Este aumento da largura média do cristalito pode ser atribuído à perda [308] ou co-cristalização de cristalinos pequenos [309], durante o cozimento kraft o que altera a distribuição de tamanhos e aumenta o valor da largura média. Outros autores sugerem ainda que ocorre uma conversão parcial da celulose para-cristalina em celulose cristalina [310]. Em todas as pastas analisadas, o aumento da largura média do cristalito foi semelhante (cerca de 20%), o que sugere que esta alteração não é significativamente

influenciada pelas condições de cozimento kraft, em particular a carga alcalina, nem depende da origem da madeira.

Considerando as diferenças encontradas em relação à largura média do cristalito e distorção da célula elementar, analisaram-se também as celulosas das pastas obtidas em diferentes fases do cozimento kraft de *E. globulus* com o objectivo de acompanhar a sua evolução.

TABELA 3.47 - Dimensões da célula unitária (de acordo com o modelo de celulose I de Meyer-Mish) das celulosas da madeira e pastas de *E. globulus*

| Celulose | a, Å | b, Å | c, Å | β , ° | d ₀₀₂ , Å |
|-----------|------|------|------|-------------|----------------------|
| CEglo | 8,1 | 7,9 | 10,4 | 83 | 46,2 |
| CEglo 70 | 8,0 | 7,9 | 10,4 | 83 | 49,0 |
| CEglo 120 | 8,0 | 7,9 | 10,4 | 81 | 54,1 |
| CEglo 160 | 8,1 | 8,0 | 10,4 | 78 | 55,9 |

Verifica-se que ao longo do cozimento a celulose de *E. globulus* sofre distorção gradual da célula unitária monoclinica, de forma mais acentuada durante a fase principal do cozimento, quando a temperatura máxima é atingida. Em relação à largura do cristalito, ocorre um aumento gradual desde a fase inicial (até 70 minutos ocorre um aumento de 6%), de forma mais pronunciada durante o aumento de temperatura do cozimento kraft, ou seja, até 120 minutos de cozimento (aumento de 10%). Uma vez que é nesta fase do cozimento que tem início a clivagem aleatória de ligações glicosídicas, esta pode ser uma das causas principais da eliminação de cristalitos de menores dimensões e que apresentam irregularidade da rede cristalina.

A cristalinidade das celulosas das pastas foi também determinada por difração de raios x. A FIGURA 3.41 ilustra os resultados obtidos para as pastas com índice kappa 16-19, onde são incluídos também os resultados relativos às madeiras (apresentados na secção 3.3.3). Em todos os casos ocorreu um aumento da cristalinidade da celulose após o cozimento kraft das madeiras até índice kappa 16-19. Este aumento deve-se provavelmente à eliminação de uma fracção de celulose amorfa e ao aumento do grau de organização da celulose para-cristalina, sendo mais pronunciado no caso na espécie *E. grandis* (13%). A celulose de *A. mangium* sofreu um aumento de apenas 4% em relação ao grau de cristalinidade da madeira. Em relação às restantes espécies, o aumento não difere

significativamente, sendo 9%, 10% e 8% para, respectivamente, as espécies *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula*. Entre todas, a celulose de *E. globulus* apresenta o maior grau de cristalinidade na pasta final. Estas diferenças devem-se provavelmente a um conjunto de factores que condicionam o aumento da cristalinidade como as condições de cozimento, a ultra-estrutura da madeira e também a proporção relativa de celulose para-cristalina. No entanto, verifica-se não existir correlação entre a estabilidade relativa da celulose durante o cozimento (dada pelo perfil de retenção/dissolução de glucose) e os dados relativos à estrutura supramolecular.

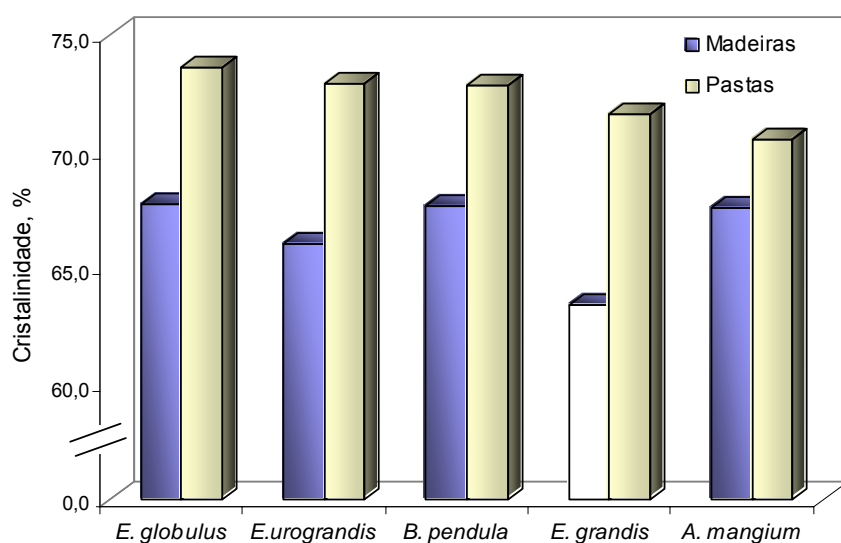


FIGURA 3.41 - Grau de cristalinidade das celulosas das madeiras e pastas com índice kappa 16-19

A evolução do grau de cristalinidade ao longo do cozimento para a espécie *E. globulus* é apresentada na FIGURA 3.42. Verifica-se que logo na fase inicial do cozimento (até 70 minutos) ocorre um aumento relativo da cristalinidade da celulose de cerca de 3%. Este comportamento pode ser explicado pela dissolução rápida em solução alcalina de uma fracção amorfa acessível da celulose da madeira já que é pouco provável que nesta fase ocorram reacções de clivagem de ligações em extensão suficiente para provocar um acréscimo notório da cristalinidade. No entanto não existe, aparentemente, uma relação entre o aumento de cristalinidade e a percentagem de glucose perdida durante o cozimento. Durante a fase principal (70-120 minutos) o aumento de cristalinidade é baixo (1%) e durante a fase residual (120-160 minutos) ocorre novo aumento com efeitos visíveis no grau de cristalinidade (4%).

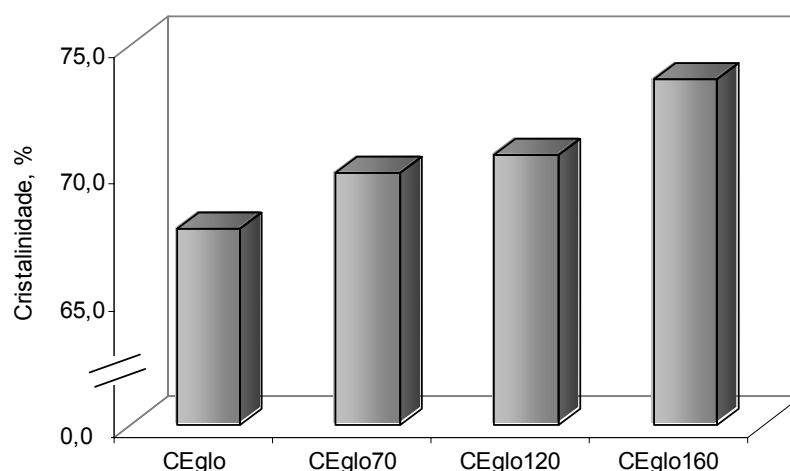


FIGURA 3.42 – Evolução do grau de cristalinidade da celulose de *E. globulus* ao longo do cozimento kraft

3.4.4 CONCLUSÕES

As lenhinas das pastas com índice kappa 16-19 e das pastas de diferentes fases de deslenhificação foram isoladas por acidólise e caracterizadas por determinação de grupos metoxilo, análise elementar, oxidação com permanganato, espectroscopia de RMN de ^1H e RMN de ^{13}C e GPC.

As lenhinas das pastas com índice kappa 16-19 apresentam diferenças significativas no grau de condensação, razão S:G:H, teores de grupos hidroxilo fenólicos e ligações do tipo β -O-4 e ainda no valor de peso molecular. As lenhinas das pastas das espécies de *Eucalyptus* apresentam menor grau de condensação do que as lenhinas das pastas de *B. pendula* e *A. mangium*. Os resultados da análise por oxidação com permanganato da lenhina residual de *A. mangium* sugerem que mais de metade das unidades com grupo fenólico livre são condensadas. A lenhina residual de *E. globulus* apresenta uma percentagem de grupos metoxilo e razão S:G:H mais elevada, seguido das lenhinas de *E. urograndis* e *E. grandis*, cujas razões são semelhantes entre si. As lenhinas de *B. pendula* e *A. mangium* possuem baixa proporção de unidades do tipo S. Por outro lado, as lenhinas residuais de *B. pendula* e *E. grandis* possuem a abundância relativa mais elevada de grupos hidroxilo fenólicos. Estruturas do tipo β -O-4 são muito mais abundantes na lenhina residual de *E. globulus*. Também esta lenhina possui a peso molecular mais elevado.

Na fase inicial do cozimento kraft, as lenhinas das madeiras de *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula* apresentam um aumento do teor de grupos metoxilo, consequência de um acréscimo da proporção de unidades do tipo S, também confirmada pelos resultados de oxidação com permanganato, devido à remoção preferencial de uma fracção de lenhina enriquecida em unidades G. Durante as fases principal e residual ocorre uma progressiva diminuição do teor de grupos metoxilo tanto devido a reacções de desmetilação como provavelmente devido à remoção preferencial de uma fracção de lenhina com maior proporção de unidades S. No fim do cozimento, o *E. globulus* mantém a proporção mais elevada de unidades S das três espécies, devido tanto ao superior valor na madeira inicial, como ao inferior decréscimo sofrido. Em simultâneo, ocorre um aumento da proporção de estruturas condensadas, em particular estruturas do tipo fenilcumarana, bifenílicas e éter diarílico; este aumento é menos acentuado no caso da lenhina de *E. globulus* que, no fim do cozimento, ainda detém a maior razão nC:C tal como a lenhina da madeira. Ocorrem ainda outras alterações estruturais importantes durante o cozimento, tais como diminuição de grupos hidroxilo alifáticos, aumento de grupos -CH₂- e CH₃, aumento de grupos hidroxilo fenólicos e diminuição da abundância de ligações β -O-4. Estas alterações são consequência das reacções da lenhina que conduzem à sua despolimerização que se traduz, de um modo geral, numa diminuição do peso molecular médio. No fim do cozimento, a lenhina de *E. globulus* possui o teor mais elevado de grupos hidroxilo fenólicos e ligações β -O-4.

As xilanas das pastas com índice kappa 16-19 e das pastas nas fases inicial, principal e residual do cozimento kraft foram isoladas a partir das holoceluloses respectivas com solução alcalina (10% KOH) e com DMSO e caracterizadas através de análise de ligações, RMN de ¹H e GPC. Os resultados da análise de ligações mostram que durante o cozimento kraft as xilanas sofrem redução significativa da proporção de grupos MeGlcA, particularmente durante a fase principal do cozimento, altura em que a temperatura máxima é atingida. Verifica-se que os grupos MeGlcA substituídos em O-2 (unidade estrutural [\rightarrow 2)-GlcA-(1 \rightarrow)], presentes apenas nas xilanas de *Eucalyptus*, são mais resistentes à degradação alcalina, o que pode beneficiar a retenção destes polissacarídeos nas pastas, retardando as reacções de *peeling* da cadeia. Entre todas, a xilana da pasta final de *E. globulus* apresenta a maior proporção destas unidades estruturais. A análise das xilanas por RMN de ¹H permitiu acompanhar as alterações relativas à substituição por

grupos acetilo. O maior decréscimo do grau de acetilação de todas as xilanas ocorre durante a fase inicial do cozimento, sendo eliminados entre 60-70% do total. Apesar do decréscimo ao longo do cozimento, as xilanas das pastas finais (índice kappa 16-19) possuem ainda grupos acetilo remanescentes (grau de substituição de 9-11%), sendo a posição *O*-2 a mais frequentemente acetilada. A evolução das peso moleculares das xilanas é semelhante para as três espécies, verificando-se o maior decréscimo até a temperatura máxima do cozimento ser atingida (120 minutos). A xilana da pasta final de *E. globulus* apresenta o maior peso molecular entre todas.

A estrutura das celulosas das pastas com índice kappa 16-19 e pastas nas diferentes fases de deslehiificação foram analisadas por difracção de raios x. As dimensões da célula unitária das celulosas das cinco espécies não se alteraram durante o cozimento kraft. No entanto, verifica-se um aumento da largura média do cristalito nas celulosas das pastas finais em relação às celulosas das madeiras respectivas. O maior aumento ocorre durante a fase principal da deslehiificação no caso do *E. globulus*, a única espécie para a qual foram determinadas as características da celulose ao longo do cozimento. O grau de cristalinidade da celulose das pastas finais é superior ao das madeiras, sendo a celulose de *E. globulus* a que apresenta grau de cristalinidade maior. A análise da evolução da celulose de *E. globulus* durante o cozimento kraft sugere que ocorre eliminação inicial de celulose amorfa por dissolução de fracções mais acessíveis e eliminação posterior (já na fase residual do cozimento) em consequência da degradação química desta. As celulosas das pastas com índice kappa 16-19 não apresentam diferenças estruturais significativas.

3.5 RELAÇÃO ENTRE CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DAS MADEIRAS E PASTAS E COMPORTAMENTO NO COZIMENTO KRAFT E BRANQUEAMENTO

3.5.1 COZIMENTO KRAFT

Considerando as reacções da lenhina e polissacarídeos que ocorrem durante o cozimento kraft, tanto a abundância relativa destes componentes como as suas características estruturais podem ter influência nas condições necessárias de deslenhificação, particularmente carga alcalina, com vista à obtenção de pastas. A percentagem de lenhina na madeira tem influência no consumo de reagentes activos apesar de, por si só, não determinar a maior ou menor facilidade de deslenhificação da madeira. A TABELA 3.48 mostra a síntese das condições de cozimento variáveis entre madeiras e a percentagem de lenhina. É possível verificar que, apesar da diferença entre os teores de lenhina nas madeiras de *E. globulus* e *B. pendula* e entre *E. urograndis* e *A. mangium* ser pouco significativa, a alcalinidade activa utilizada é consideravelmente diferente para estas espécies. O caso inverso aplica-se às espécies *E. urograndis* e *B. pendula* em que, apesar de haver uma diferença significativa entre os teores de lenhina das duas espécies, as condições de cozimento não diferem significativamente.

TABELA 3.48 - Condições de cozimento kraft¹ utilizadas para obter pastas com índice kappa 16-19

| Espécie | % lenhina, m/m | % xilose, m/m | TTC, min. | AA, %Na ₂ O |
|----------------------|----------------|---------------|-----------|------------------------|
| <i>E. globulus</i> | 22,1 | 14,2 | 160 | 15 |
| <i>E. urograndis</i> | 27,9 | 11,4 | 190 | 18 |
| <i>B. pendula</i> | 21,5 | 23,6 | 210 | 18 |
| <i>E. grandis</i> | 26,7 | 12,4 | 190 | 19 |
| <i>A. mangium</i> | 27,6 | 11,9 | 195 | 24 |

1 - Tempo total de cozimento (TTC) e alcalinidade activa (AA).

As reacções dos polissacarídeos da madeira durante o cozimento kraft, em particular as reacções das xilanas (nomeadamente *peeling* e hidrólise alcalina, incluindo clivagem dos grupos acetilo), contribuem também para o consumo de alcalinidade durante o cozimento. No entanto, também o teor em xilanas não exerce uma influência determinante na carga alcalina requerida nos cozimentos para obtenção de pastas com

índice kappa 16-19 (TABELA 3.48): apesar da madeira de *B. pendula* possuir um teor em xilose superior em relação às outras espécies, as condições de cozimento são semelhantes às utilizadas para o *E. grandis* e *E. urograndis*; por outro lado, a percentagem de xilose das madeiras de *E. urograndis* e *E. grandis* não difere significativamente em relação à de *A. mangium* mas a carga alcalina requerida para o cozimento desta espécie é muito superior.

Pelo exposto, torna-se evidente que a estrutura dos componentes da madeira, em particular da lenhina, é provavelmente um dos factores mais influentes na resposta da madeira ao processo kraft.

Tanto a abundância de estruturas condensadas como a abundância de unidades do tipo S na lenhina das madeiras afectam a deslenhificação kraft conforme demonstram os gráficos da FIGURA 3.43, FIGURA 3.44 e FIGURA 3.45 sendo, por isso, dois dos factores estruturais com influência no comportamento da madeira durante o cozimento. As unidades do tipo S, pelo facto de possuírem dois grupos metoxilo nas posições 3 e 5 do anel aromático, são mais reactivas do que as unidades do tipo G nas condições de cozimento e branqueamento. Por outro lado, a extensão de condensação da lenhina que ocorre em meio alcalino ou ácido é reduzida pela presença do grupo metoxilo adicional da unidade do tipo S, pelo que a presença em superior proporção relativa influencia positivamente de duas formas a deslenhificação da madeira.

Tal como foi referido na secção relativa aos resultados da análise por oxidação com permanganato das lenhinas das madeiras, a lenhina de *E. globulus* destaca-se pela maior abundância tanto de estruturas não condensadas fenólicas como de unidades S fenólicas; estas características reflectem-se na maior facilidade de deslenhificação da madeira e, consequentemente, na menor carga alcalina utilizada no cozimento de *E. globulus*. No extremo oposto encontra-se a situação da madeira de *A. mangium*, em que a alcalinidade activa empregue no cozimento kraft para atingir o mesmo índice kappa que nas restantes madeiras, é muito superior a qualquer um dos outros casos. Em concordância com o que foi atrás referido, a lenhina desta madeira possui as mais baixas razões nC:C e S:G entre as cinco espécies. As madeiras de *E. urograndis*, *E. grandis* e *B. pendula* encontram-se entre estes dois extremos tanto relativamente à razão nC:C como S:G, tendo sido também utilizada uma carga alcalina intermédia no cozimento destas três espécies. Os valores absolutos da razão S:G obtidos por oxidação com permanganato e RMN de ^{13}C apresentam diferenças significativas como se pode observar pela análise das FIGURAS 3.44 e 3.45. Estas

diferenças são previsíveis, estando relacionadas com metodologia de análise das lenhinas e à diferente distribuição de grupos hidroxilo fenólicos entre unidades do tipo S e do tipo G, anteriormente discutido. De qualquer modo, as tendências observadas ao relacionar S:G com a carga alcalina são semelhantes pelos resultados de ambos os métodos.

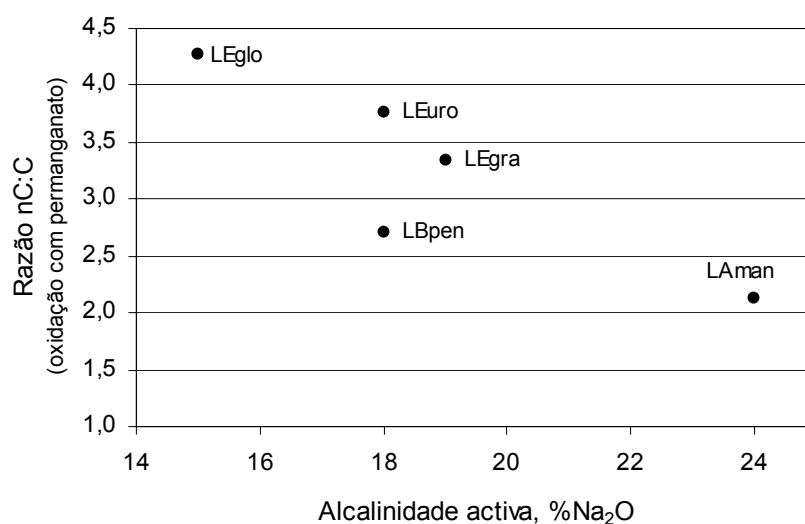


FIGURA 3.43 - Alcalinidade activa utilizada no cozimento kraft vs. Razão entre estruturas não condensadas e estruturas condensadas nas lenhinas das madeiras determinada por oxidação com permanganato

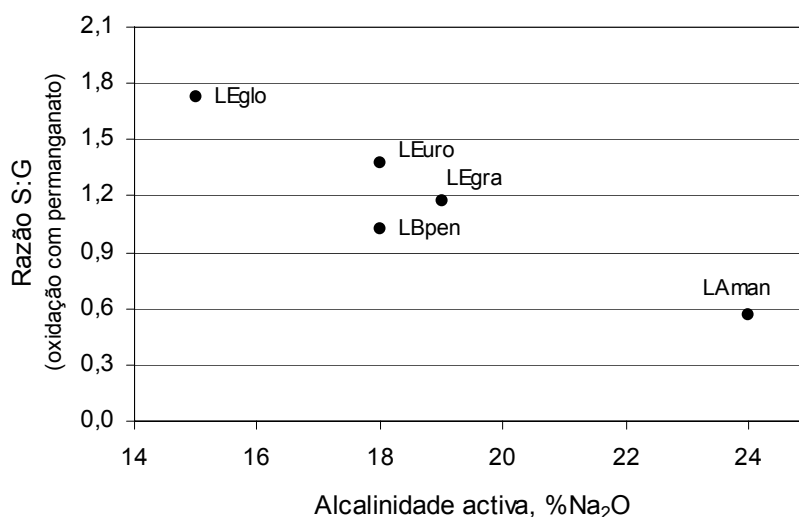


FIGURA 3.44 - Alcalinidade activa utilizada no cozimento kraft vs. Razão entre unidades S e unidades G nas lenhinas das madeiras determinada por oxidação com permanganato

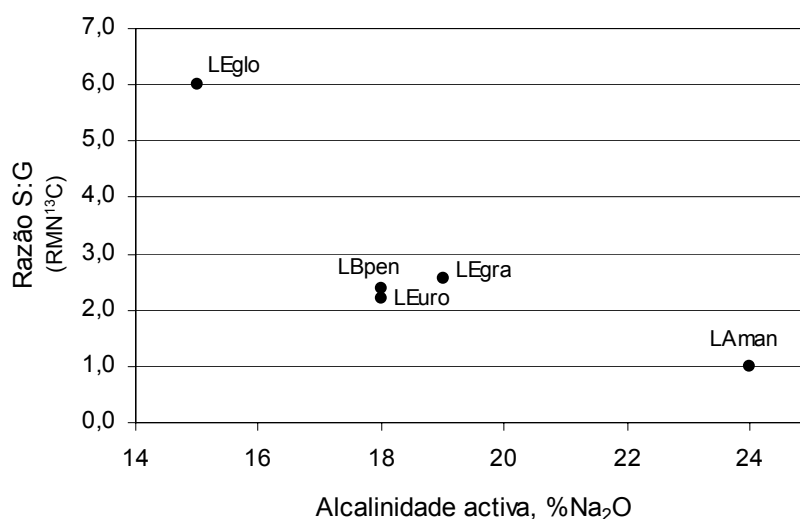


FIGURA 3.45 - Alcalinidade activa utilizada no cozimento kraft vs. Razão entre unidades S e unidades G nas lenhinas das madeiras determinada RMN de ¹³C

A abundância de estruturas do tipo éter alquilarílico (principalmente β -O-4) na lenhina da madeira é também um dos factores determinantes na deslenhificação kraft, já que as ligações éter são as mais abundantes e são facilmente clivadas em meio alcalino na presença de hidrogenossulfureto, sendo a base da despolimerização e remoção da lenhina. A carga alcalina necessária para o cozimento das madeiras de cada uma das espécies de forma a atingir um índice kappa semelhante está, por isso, também dependente da abundância destas estruturas. As FIGURAS 3.46 e 3.47 apresentam a relação entre os teores destas estruturas determinados por RMN de ¹H nas cinco madeiras e a alcalinidade activa utilizada nos cozimentos respectivos. Apesar das pequenas diferenças entre os valores obtidos pelas duas técnicas, a relação entre os dados de carga alcalina utilizada e abundância de estruturas β -O-4 mantém-se praticamente inalterada. Os teores destas estruturas não são muito diferentes entre as lenhinas das espécies com excepção da *A. mangium* cuja a reduzida abundância de estruturas β -O-4 comparativamente com as outras espécies destaca-se de forma notória em ambas as representações gráficas apresentadas. Esta característica, é certamente uma das causas da menor facilidade de deslenhificação desta madeira, justificando assim a necessidade de utilizar maior carga alcalina no seu cozimento de forma a obter o mesmo índice kappa. No entanto, não é possível explicar a

diferente aptidão para o cozimento das madeiras de *Eucalyptus* e *B. pendula* com base na abundância deste tipo de estruturas.

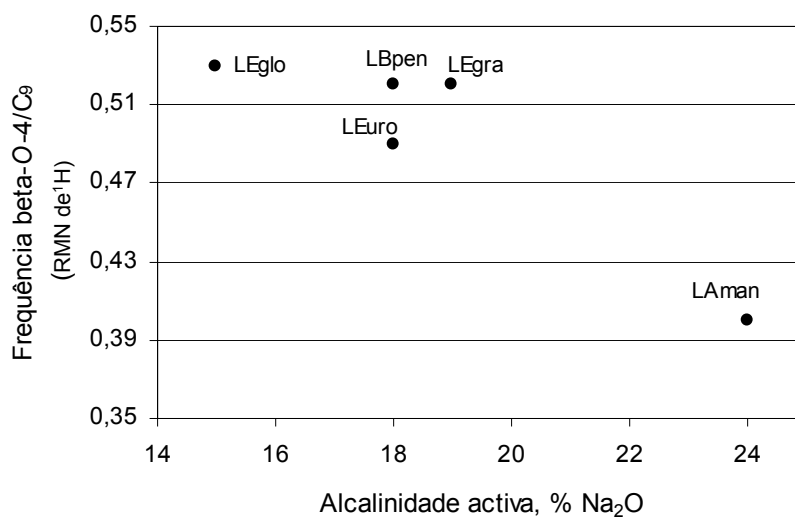


FIGURA 3.46 - Alcalinidade activa utilizada no cozimento kraft vs. Frequência de estruturas β -O-4 por unidade fenilpropano nas lenhinas das madeiras determinada por RMN de ^1H

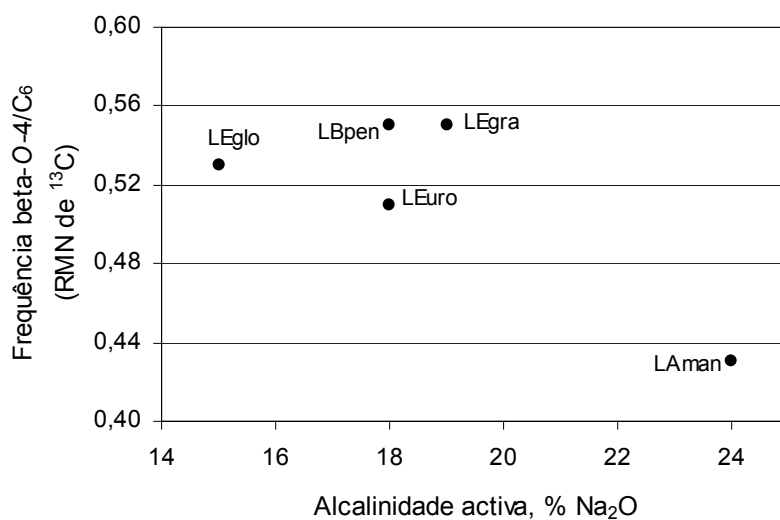


FIGURA 3.47 - Alcalinidade activa utilizada no cozimento kraft vs. Frequência de estruturas β -O-4 por unidade fenilpropano nas lenhinas das madeiras determinada por RMN de ^{13}C

A abundância relativa de unidades aromáticas com o grupo fenólico livre em C-4, determinada por RMN de ^1H , não difere significativamente entre lenhinas, não tendo sido, por isso, possível inferir acerca da influência deste grupos na aptidão ao cozimento. As características da cadeia lateral da unidade fenilpropano analisadas (grupos hidroxilo, aldeído e CH_2 e CH_3) e o seu envolvimento em ligação C-C entre unidades (estruturas β -5, β - β) parecem não estar relacionadas com o comportamento das espécies durante o cozimento. Tanto a abundância relativa de estruturas β -5, β - β como de α -O-4 é baixa nas cinco lenhinas estudadas e não diferem significativamente. O peso molecular médio ponderado das cinco lenhinas é semelhante, não tendo sido encontrada relação entre as pequenas diferenças observadas e o comportamento das madeiras no cozimento kraft.

Além das diferenças processuais abordadas anteriormente, entre as características mais relevantes do ponto de vista da indústria papaleira encontra-se o rendimento em pasta. O rendimento do cozimento destas espécies compreende-se entre 56% no caso do *E. globulus* e 50-51% para as restantes espécies, sugerindo diferentes perfis de retenção/dissolução de celulose e xilanas no cozimento kraft.

No caso das espécies de *Eucalyptus* e *A. mangium* a quantidade de glucose dissolvida no cozimento kraft é significativamente superior à observada no caso da *B. pendula* (FIGURA 3.4, capítulo 3.2) sugerindo menor retenção de celulose nas primeiras. No entanto, não é possível estabelecer nenhuma relação entre a extensão de remoção de glucose e as condições de cozimento kraft das cinco espécies.

A caracterização estrutural das celuloses das madeiras e pastas foi realizada por difracção de raios x, obtendo-se informação acerca do grau de cristalinidade e dimensão dos cristalitos. No entanto, não foi encontrada uma correlação entre os dados relativos à estrutura supramolecular das celuloses e a estabilidade relativa no cozimento kraft. A diferença observada no perfil de retenção/dissolução de glucose, representado na FIGURA 3.48 para as espécies *E. globulus* e *B. pendula*, pode dever-se à presença de glucanas, particularmente amilopectina na madeira de *E. globulus* [246], pelo que a perda de celulose é certamente menor do que a estimada pela dissolução de glucose. Este facto representa uma dificuldade acrescida na avaliação do perfil de retenção/dissolução deste polissacarídeo, tornando inexequível relacionar o comportamento deste polissacarídeo com a sua estrutura.

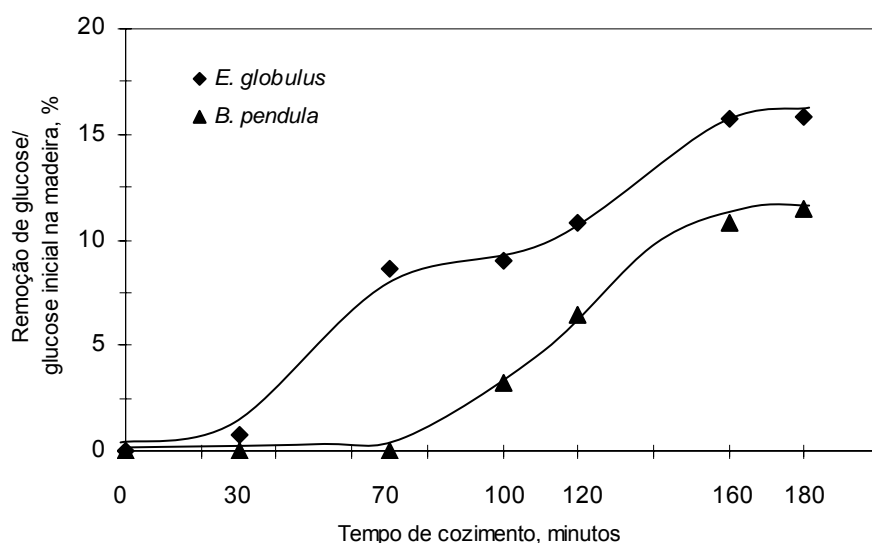


FIGURA 3.48 - Percentagem de glucose perdida durante o cozimento kraft nas mesmas condições processuais das espécies *E. globulus* e *B. pendula*

A retenção/dissolução relativa de xilana no cozimento kraft, estudado a partir da quantificação de xilose nas pastas, é consideravelmente diferente entre as cinco madeiras. A percentagem de xilana perdida em relação ao teor inicial é de apenas 25% no *E. globulus*, enquanto que nas outras espécies está compreendida entre 40-47%, com destaque para a *B. pendula*, cuja fracção dissolvida calculada na base da madeira é mais do dobro em relação aos eucaliptos. No caso dos eucaliptos, a diferente carga alcalina nos cozimentos pode, em princípio, estar na origem do diferente comportamento das xilanas, beneficiando a retenção destas no *E. globulus* devido à menor carga alcalina utilizada. Este facto está relacionado com outras características desta espécie, em particular com a estrutura da lenhina, que favorecem a deslenhificação e, por isso, requer condições menos drásticas para atingir o mesmo índice kappa que as restantes madeiras. No entanto, as condições de cozimento não explicam, por si só, a diferente extensão de remoção da xilana das cinco espécies. O comportamento da xilana de *E. globulus* e *B. pendula* ao longo do cozimento kraft nas mesmas condições (evidenciado na FIGURA 3.49) mostra claramente diferentes perfis de retenção/dissolução, sendo a preservação da xilana maior no caso do *E. globulus* desde a fase inicial do cozimento. Esta observação sugere que na origem do diferente comportamento das xilanas no processo kraft estão diferenças ao nível estrutural destas hemiceluloses.

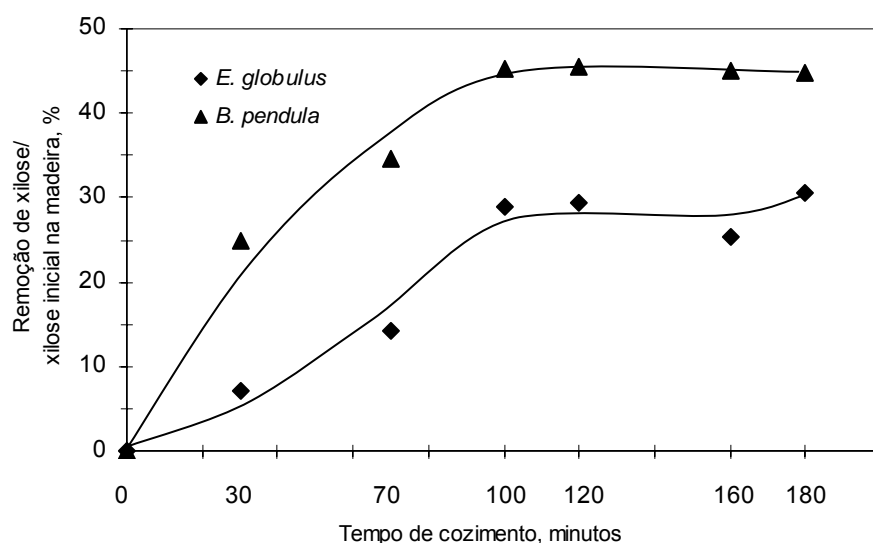


FIGURA 3.49 - Percentagem de xilose perdida durante o cozimento kraft nas mesmas condições processuais das espécies *E. globulus* e *B. pendula*

As xilanas das madeiras das espécies de *Eucalyptus*, além da presença da unidade de MeGlcA ligada à cadeia de xilana, apresentam outro tipo de ramificação adicional com MeGlcA substituído em O-2 com unidades de galactose que estão ausentes nas xilanas de *B. pendula* e *A. mangium*. É sugerido que estas ramificações possam ser os pontos de ligação entre as xilanas e outros polissacarídeos da parede celular, nomeadamente ramnoarabinogalactanas e glucanas [198]. A ligação a outros polissacarídeos contribui, provavelmente, para a maior estabilidade da xilana no cozimento kraft, já que uma fracção significativa de unidades de MeGlcA substituído permanece no polissacarídeo, em particular no caso do *E. globulus*. O número total de unidades MeGlcA constitui, por si só, uma característica estrutural com influência na retenção da xilana; este valor é menor na xilana de *B. pendula* (7,1/100 Xyl) comparativamente com as outras espécies (9,6-12,1/100 Xyl), incluindo a *A. mangium*. No entanto, a frequência da ramificação pode ter efeitos opostos na retenção das xilanas durante o cozimento kraft. A presença de unidades de MeGlcA nos resíduos terminais da cadeia de xilana pode impedir a isomerização da unidade de xilose no terminal redutor, atrasando a reacção de *peeling* da cadeia onde se encontra [111]; por outro lado, o elevado grau de ramificação é uma característica que pode favorecer a solubilidade das xilanas no licor de cozimento.

Outro factor com influência no comportamento das xilanas é o peso molecular médio. A xilana de *A. mangium* possui peso molecular médio elevado e da mesma ordem de

grandeza das xilanas de *E. globulus* e *E. urograndis* e muito superior ao da xilana de *B. pendula*. O superior peso molecular destas xilanas contribui para a sua superior retenção durante o cozimento, cujo efeito é provavelmente maior no caso da *A. mangium*, uma vez que, em relação aos eucaliptos, é a única característica promotora da retenção de xilanas. O peso molecular das xilanas das pastas finais (índice kappa 16-19) é cerca de metade em relação às xilanas das madeiras respectivas.

Em paralelo com a composição e estrutura química das madeiras foi realizada uma breve caracterização morfológica visando relacionar também o comportamento das madeiras no processo kraft com a sua estrutura morfológica. A área ocupada pelos vasos no lenho de *B. pendula* é elevada comparativamente com a das outras espécies, só sendo ultrapassada pela madeira de *E. urograndis*, que possui elevada frequência de vasos de grandes dimensões. Este é, provavelmente, um factor que favorece a perda de polissacarídeos, devido à maior área de contacto da parede celular na fase inicial do cozimento. Este facto pode estar na origem da maior perda de xilanas de *E. urograndis* em relação ao *E. globulus* observada para as mesmas condições de cozimento. No caso da *B. pendula*, esta característica morfológica contribui, provavelmente, para a elevada remoção de xilana observada para esta espécie comparativamente com os eucaliptos. O efeito da maior acessibilidade da parede celular ao licor de cozimento não é observado para a celulose certamente devido à sua estrutura cristalina que lhe confere maior estabilidade. No caso dos eucaliptos, a presença de amilopectina torna difícil a quantificação da celulose, pelo que não é possível inferir acerca da influência das características morfológicas da madeira na retenção deste polissacarídeo. A *A. mangium* possui vasos de maiores dimensões entre todas as madeiras, mas possui um baixo número de vasos por unidade de área, pelo que é a espécie cujo lenho apresenta a menor área relativa dos vasos no corte transversal. Esta característica pode também estar relacionada com a retenção de xilanas na pasta desta espécie (cuja percentagem não difere significativamente do *E. grandis* e *B. pendula*), apesar da elevada carga alcalina utilizada no cozimento kraft.

A presença de vasos agrupados no lenho dos eucaliptos e de *B. pendula* (mais frequentemente no caso da *B. pendula*) ao contrário do que acontece no lenho da *A. mangium* (em que os vasos se encontram dispersos) pode favorecer a deslenhificação e também a perda mais acentuada de polissacarídeos no início do cozimento pela maior acessibilidade da parede celular ao licor de cozimento. Esta acessibilidade é proporcionada

principalmente pelas pontuações entre vasos, cuja dimensão é superior em relação às pontuações entre fibras. Por outro lado, as paredes dos vasos de *B. pendula* possuem elevada frequência de pontuações que, ao contrário dos eucaliptos, não se encontram parcialmente ocluídas. Esta característica favorece também a rápida dissolução dos polissacarídeos mais acessíveis da parede celular, além dos constituintes da própria membrana da pontuação. A maior porosidade da madeira devido à elevada abundância de vasos favorece, em princípio, também a deslenhificação. No entanto, não foi encontrada qualquer relação entre a morfologia das madeiras e a facilidade de deslenhificação.

Os resultados referentes à análise por porosimetria de mercúrio não são conclusivos acerca da porosidade real das madeiras uma vez que podem ser afectados por diversos factores subjacentes à sua própria natureza, pelo que não foi estabelecida qualquer relação entre estes dados e o comportamento das espécies no cozimento kraft.

3.5.2 BRANQUEAMENTO

A resposta ao branqueamento de uma pasta, ou branqueabilidade, é determinada maioritariamente pela presença da lenhina residual (resultado das sucessivas transformações estruturais da lenhina da madeira durante o cozimento kraft) e por compostos existentes nas pastas que contribuem para o consumo do reagente oxidante utilizado. Entre estes compostos, encontram-se os grupos de ácido hexenurónico, com origem nas xilanas [108,131,144] e extractáveis lipofílicos e polares presentes nas pastas cruas [311].

Nesta secção pretende-se relacionar as características estruturais das lenhinas residuais com o consumo de dióxido de cloro no branqueamento das pastas com índice kappa semelhante. O primeiro factor a analisar é a percentagem de lenhina residual nas pastas, uma vez que, aparentemente, um maior teor desta na pasta implicaria um maior consumo de reagente de branqueamento. No entanto, estes dados e os resultados dos ensaios de branqueamento apresentados na TABELA 3.49 demonstram que não é possível estabelecer uma relação directa entre o teor em lenhina e o consumo de dióxido de cloro. De facto, mais do que o teor de lenhina, a sua estrutura parece determinar as necessidades de reagente para a sua oxidação e remoção da pasta.

TABELA 3.49 - Percentagens de lenhina residual e valores de consumo de dióxido de cloro das pastas no branqueamento ECF para atingir uma brancura 90% ISO

| Espécie | Lenhina, %m/m | Consumo ClO_2 / %/pasta |
|----------------------|---------------|----------------------------------|
| <i>E. globulus</i> | 1,5 | 4,4 |
| <i>E. urograndis</i> | 1,6 | 5,4 |
| <i>B. pendula</i> | 1,0 | 7,2 |
| <i>E. grandis</i> | 1,2 | 5,3 |
| <i>A. mangium</i> | 2,4 | 7,4 |

Durante o cozimento kraft, o grau de condensação das lenhinas residuais aumenta, que se traduz na diminuição da razão nC:C, em consequência das reacções de condensação entre unidades de lenhina e à remoção preferencial de unidades não condensadas. A FIGURA 3.50 ilustra a relação entre a razão nC:C das cinco lenhinas residuais e o consumo de dióxido de cloro no branqueamento das pastas respectivas.

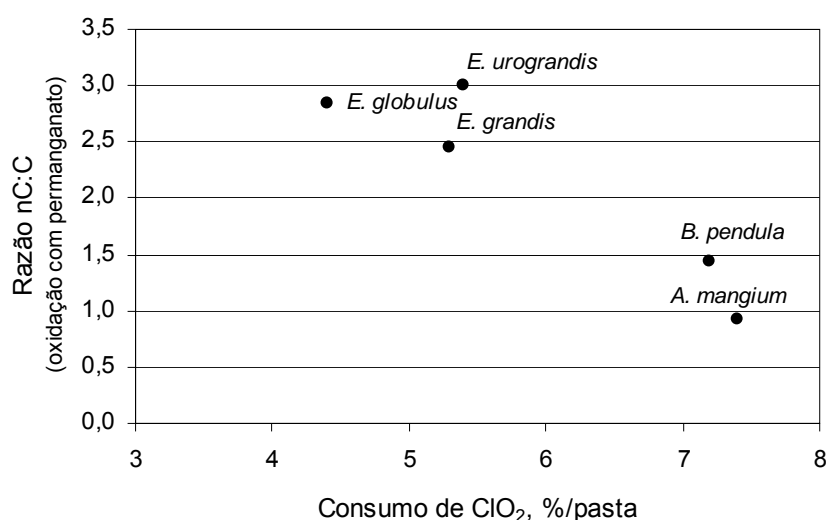


FIGURA 3.50 – Consumo de dióxido de cloro no branqueamento das pastas (90% ISO) vs. Razão entre estruturas não condensadas e estruturas condensadas nas lenhinas das pastas determinada por oxidação com permanganato

Pode observar-se que, de um modo geral, há uma tendência para maior consumo deste reagente de branqueamento das pastas cuja lenhina possui maior abundância relativa de estruturas condensadas. Este facto é particularmente notório nos casos da *B. pendula* e *A. mangium*, que se destacam pela baixa razão nC:C e pelo maior consumo de dióxido de cloro das correspondentes pastas. A análise da abundância relativa de estruturas

condensadas presentes nas lenhinas (através dos resultados de oxidação com permanganato, secção 3.4.1.3) permite verificar que as lenhinas de *B. pendula* e *A. mangium* possuem elevada proporção de estruturas condensadas envolvendo a posição 5 do anel aromático relativamente às espécies de *Eucalyptus*, o que constitui um factor que, por si só, contribui para a menor reactividade do anel aromático.

À semelhança das lenhinas das madeiras, cuja proporção entre unidades do tipo S e do tipo G se relaciona de forma inequívoca com a aptidão ao cozimento, a proporção S:G das lenhinas residuais (que é consideravelmente inferior às das respectivas lenhinas das madeiras) exerce também uma influência determinante na resposta ao branqueamento das cinco pastas. A maior reactividade do anel aromático de unidades do tipo S, associada à presença de dois grupos metoxilo, está relacionada com o menor consumo de dióxido de cloro no branqueamento das pastas cuja lenhina possui um teor mais elevado de unidades do tipo S em relação a unidades do tipo G. Esta relação é evidenciada nas FIGURAS 3.51 e 3.52, que apresentam a razão S:G determinada, respectivamente, por oxidação com permanganato e RMN de ^{13}C e os consumos de dióxido de cloro.

Em relação às pastas de *B. pendula* e *A. mangium*, as de *Eucalyptus* destacam-se pelo menor consumo de dióxido de cloro e maior abundância de unidades do tipo S. Entre estas, a pasta de *E. globulus* demonstra distintamente superior branqueabilidade o que está de acordo com a maior razão S:G da lenhina, consequência da elevada proporção de unidades S na lenhina da madeira (superior a 80%), apesar da redução sofrida durante o cozimento ser superior à das restantes espécies. As razões S:G obtidas por oxidação com permanganato e RMN de ^{13}C não apresentam diferenças revelantes, ao contrário do que acontece com as lenhinas das madeiras. Esta observação indica que há uma distribuição homogénea dos grupos hidroxilo fenólicos entre unidades do tipo G e do tipo S, com excepção da lenhina residual de *A. mangium* (que sugere um predomínio destes grupos em unidades do tipo G). Considerando isto, a influência na aptidão ao branqueamento da razão S:G é seguramente exclusiva desta característica.

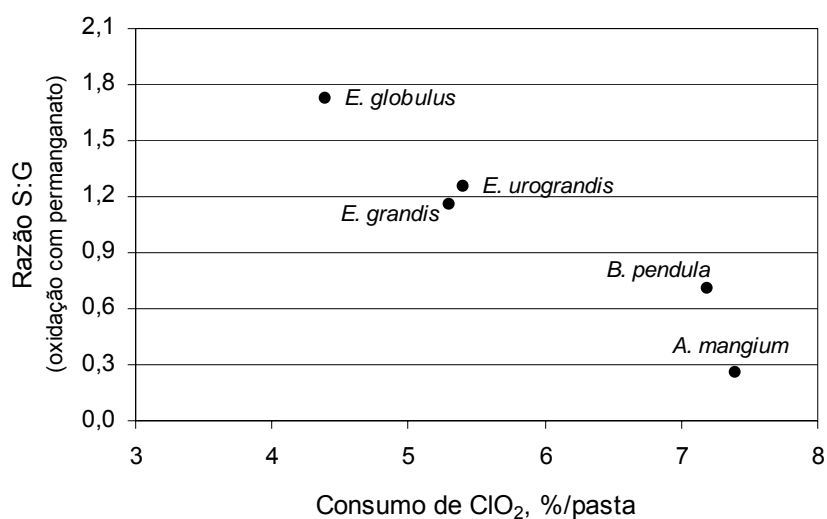


FIGURA 3.51 - Consumo de dióxido de cloro no branqueamento das pastas (90% ISO) vs. Razão entre unidades S e unidades G nas lenhinas das pastas determinada por oxidação com permanganato

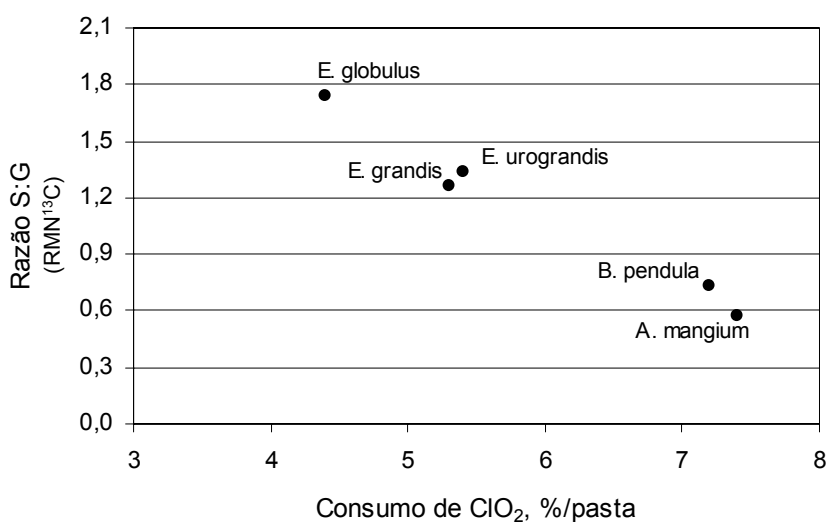


FIGURA 3.52 - Consumo de dióxido de cloro no branqueamento de pastas cruas (90% ISO) vs. Razão entre unidades S e unidades G nas lenhinas das pastas determinada por RMN de ^{13}C

A abundância relativa de estruturas do tipo β -O-4 na lenhina residual tem sido relacionada com a branqueabilidade das respectivas pastas cruas tanto de madeira de resinosas [104,212] como de folhosas [131]. As representações gráficas das FIGURAS 3.53 E 3.54 mostram que existe uma relação clara entre a abundância relativa de estruturas do tipo

β -O-4, determinada por RMN de ^1H e RMN de ^{13}C , e o consumo de dióxido de cloro durante o branqueamento das pastas das cinco espécies.

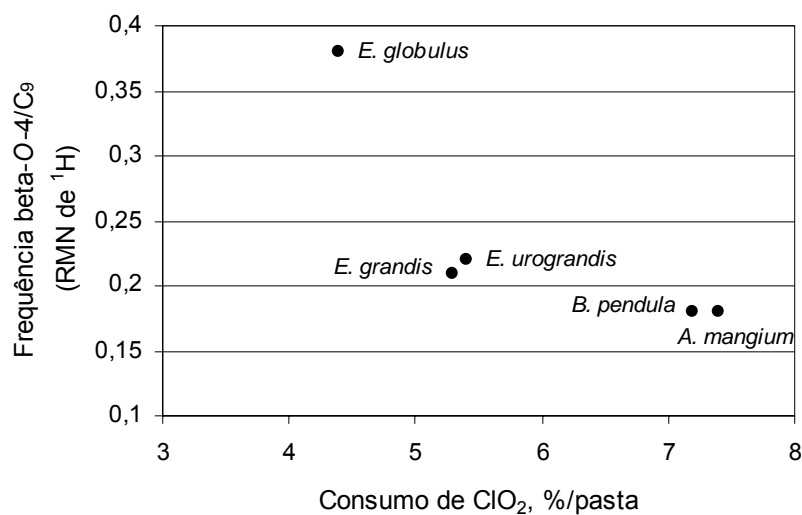


FIGURA 3.53 - Consumo de dióxido de cloro no branqueamento de pastas cruas (90% ISO) vs. Frequência de estruturas β -O-4 por unidade fenilpropano nas lenhinas das pastas determinada por RMN de ^1H

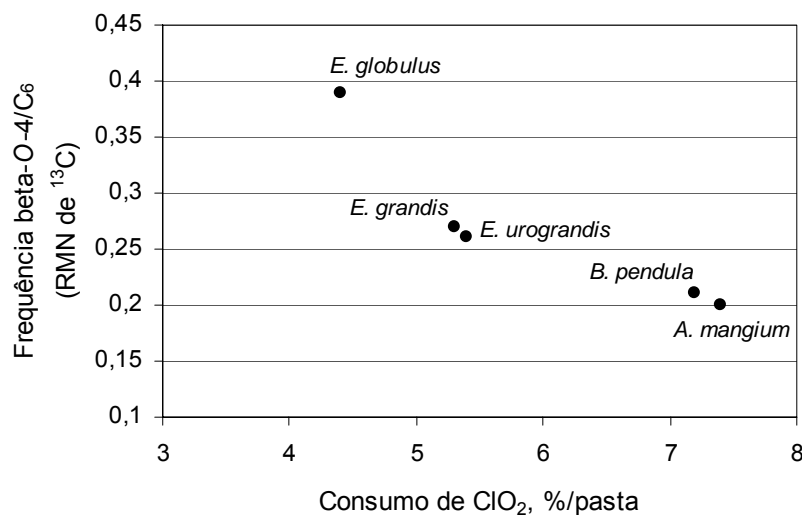


FIGURA 3.54 - Consumo de dióxido de cloro no branqueamento de pastas cruas (90% ISO) vs. Frequência de estruturas β -O-4 por unidade fenilpropano nas lenhinas das pastas determinada por RMN de ^{13}C

Entre todas, a lenhina da pasta de *E. globulus* sofreu o menor decréscimo destas estruturas durante o cozimento, consequência da menor carga alcalina utilizada, pelo que

possui, distintamente, a mais elevada abundância destas estruturas na lenhina residual. Assim, a pasta de *E. globulus* destaca-se pelo reduzido consumo de dióxido de cloro e elevado teor de estruturas do tipo β -O-4. Por outro lado, as pastas de *B. pendula* e *A. mangium* possuem a mais baixa abundância relativa destas estruturas e, em simultâneo, apresentam maior consumo de dióxido de cloro para atingir o mesmo grau de brancura que as restantes pastas.

Pela análise da FIGURA 3.55, que relaciona o teor de grupos hidroxilo fenólicos com o consumo de dióxido de cloro no branqueamento das pastas cruas das cinco espécies, não é possível identificar uma relação clara entre estas duas variáveis. De facto, as lenhinas das pastas de *B. pendula* e *A. mangium* possuem teores muito diferentes de grupos hidroxilo fenólicos mas o consumo de dióxido de cloro das pastas respectivas é semelhante. Esta observação indica que outras características estruturais da lenhina residual das pastas determinam a sua reactividade ao dióxido de cloro e, consequentemente, o consumo deste durante o branqueamento, sobrepondo-se ao efeito positivo na reactividade da unidade fenilpropano que o grupo fenólico livre proporciona.

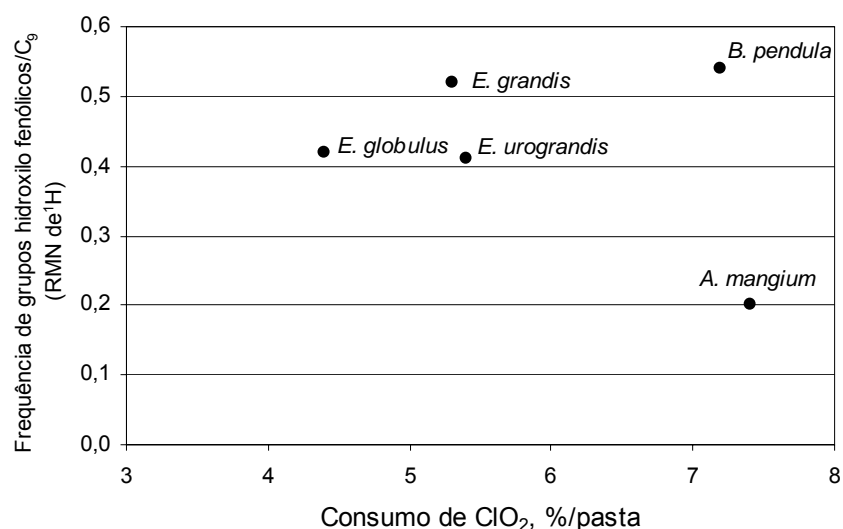


FIGURA 3.55 - Consumo de dióxido de cloro no branqueamento de pastas cruas (90% ISO) vs. Frequência de grupos hidroxilo fenólicos por unidade fenilpropano nas lenhinas das pastas determinada por RMN de ¹H

A análise de outras características das lenhinas, nomeadamente a abundância relativa de grupos hidroxilo alifáticos, carbonilo e grupos CH₂ e CH₃ e peso molecular

médio ponderado, não permitiu estabelecer qualquer correlação face às diferentes respostas ao branqueamento das respectivas pastas. Estas características afectam sobretudo a solubilidade da lenhina e, por isso, a sua influência na branqueabilidade é sobreposta pelas outras características já abordadas. Por outro lado, não foram encontradas evidências de que a composição e as características estruturais das celulosas e xilanas influenciem a diferente resposta ao branqueamento das pastas.

3.5.3 CONCLUSÕES

Este capítulo apresenta um resumo dos principais resultados da análise estrutural comparativa das lenhinas das madeiras e pastas e relaciona-as, respectivamente, com as condições de cozimento kraft utilizadas para obter pastas com índice kappa próximo e com o consumo de dióxido de cloro no branqueamento destas.

Os resultados indicam que características estruturais como o grau de condensação e razão S:G, bem como o teor de estruturas do tipo β -O-4 estão relacionados com a carga alcalina necessária nos cozimentos das madeiras. A maior facilidade de deslenhificação da madeira de *E. globulus* comparativamente com as restantes é consequência da maior reactividade da lenhina proporcionada pelo menor grau de condensação, pela proporção muito superior de unidades S e ainda pelo elevado teor de estruturas do tipo β -O-4.

Os resultados relativos à análise estrutural da lenhina das pastas demonstraram que o consumo de dióxido de cloro no branqueamento das pastas depende dos mesmos factores que determinam a reactividade da lenhina no cozimento kraft. Não foi encontrada relação entre a branqueabilidade e o teor de grupos hidroxilo fenólicos determinado por RMN de ^{13}C . De um modo geral, os resultados de caracterização estrutural obtidos por metodologias diferentes apresentam o mesmo tipo de relação com o consumo de dióxido de cloro, o que credibiliza os resultados mútuos e consolida as tendências encontradas. A pasta de *E. globulus* é, entre todas, a que apresenta menor grau de condensação, maior razão S:G e maior teor de estruturas do tipo β -O-4. A reunião destas características estruturais da lenhina facilita a sua oxidação e posterior solubilização durante a sequência de branqueamento, requerendo, por isso, menor consumo de dióxido de cloro para atingir o mesmo grau de brancura.

As diferenças entre os rendimentos em pasta dos cozimentos das cinco espécies

estão relacionadas com diferenças de retenção de polissacarídeos durante o cozimento kraft. O cozimento da madeira de *E. globulus* requer menor carga alcalina e tempo de cozimento do que as madeiras das outras espécies para atingir índice kappa 16-19 pelo que, este factor, relacionado com a estrutura da lenhina, favorece a retenção de polissacarídeos. Enquanto que em relação às xilanas, o efeito benéfico deste factor foi observável (comparativamente com as outras espécies de *Eucalyptus*), em relação à celulose não foi encontrada qualquer relação entre a carga alcalina e o perfil de retenção/dissolução deste polissacarídeo. A dificuldade em estimar a remoção da celulose durante o cozimento kraft a partir da quantidade de glucose dissolvida (devido à presença de amilopectina) impediu que se pudesse conhecer esta relação e ainda analisar a influência da estrutura supramolecular das celulosas das madeiras na retenção relativa durante o cozimento kraft.

A diferente retenção de xilanas no cozimento kraft é determinada por características estruturais deste polissacarídeo. A retenção de xilanas na pasta de *E. globulus* está relacionada com a maior abundância de ramificações com MeGlcA e com a presença de unidades de MeGlcA substituídas em O-2 além de unidades MeGlcA terminais. Esta particularidade estrutural, comum às espécies *Eucalyptus*, parece ter um papel preponderante na retenção de xilanas desde o início do cozimento por comparação com o comportamento e estrutura da xilana de *B. pendula*. A xilana de *E. globulus* possui também maior peso molecular, característica que contribui para retardar a eliminação deste polissacarídeo. Por outro lado, o cozimento da madeira de *E. globulus* requer menor carga alcalina e tempo de cozimento em relação às outras espécies para atingir índice kappa 16-19. Assim, também este factor, relacionado com a estrutura da lenhina, favorece a retenção de xilanas na pasta.

As características morfológicas das madeiras, nomeadamente a área dos vasos no corte transversal e a abundância de pontuações podem influenciar também o comportamento das espécies durante o cozimento kraft. A perda de xilanas no caso do *E. urograndis* e *B. pendula* é favorecida pela maior área relativa ocupada pelos vasos (e elevada abundância de pontuações no caso da *B. pendula*) enquanto que a baixa área relativa dos vasos no lenho de *A. mangium* pode explicar, em parte, que esta espécie não apresente superior eliminação de xilanas em relação às outras espécies (com excepção do *E. globulus*) apesar da elevada carga alcalina utilizada no cozimento.

4. CONCLUSÕES FINAIS

As madeiras de *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus urograndis*, *Betula pendula*, *Eucalyptus grandis* e *Acacia mangium* apresentam diferenças quer ao nível das características morfológicas como em termos de composição química. Em relação às características morfológicas, as maiores diferenças encontradas são relativas à frequência e abundância de vasos. Entre as diferenças de composição mais relevantes destaca-se o teor em lenhina que é inferior nas madeiras de *E. globulus* e *B. pendula*. A madeira de *E. globulus* apresenta também baixa percentagem de extractáveis e elevado teor em celulose em relação às outras espécies. A madeira de *B. pendula* possui uma abundância de xilanas muito superior à das outras espécies.

As cinco madeiras mostram diferentes desempenhos durante o cozimento kraft e branqueamento. No que diz respeito ao cozimento kraft, foram necessárias diferentes condições de operação, nomeadamente carga alcalina e tempo de operação, para obter pastas das cinco espécies com índices kappa semelhantes. Verificou-se que a madeira de *E. globulus* é aquela que requer menor carga alcalina e menos tempo de cozimento. Por outro lado, para obter pasta equivalente da espécie *A. mangium*, é aplicada uma carga alcalina muito superior à das outras espécies. O estudo do comportamento das espécies *E. globulus*, *E. urograndis* e *B. pendula* ao longo do cozimento kraft utilizando idênticas condições de operação demonstrou que a cinética da deslenhificação não difere significativamente entre os eucaliptos e também durante a fase inicial do cozimento da *B. pendula*. Durante a fase principal a velocidade de deslenhificação da *B. pendula* é inferior à dos eucaliptos, mantendo a percentagem de deslenhificação a um nível inferior também durante a fase residual. Apesar do teor inicial de lenhina afectar o desempenho das madeiras durante o cozimento kraft, este não é, por si só, um factor determinante das diferenças observadas, já que espécies com teores de lenhina idênticos apresentam comportamentos distintos, como os casos de *E. globulus* e *B. pendula* e ainda *E. urograndis* e *A. mangium*.

As pastas cruas das cinco espécies com índice kappa idêntico revelam também diferentes respostas ao branqueamento, sendo a pasta de *E. globulus* a que requer menor quantidade de dióxido de cloro obter um grau de brancura de 90%. A branqueabilidade das pastas de *B. pendula* e *A. mangium* é significativamente inferior ao das pastas de *Eucalyptus*. Os resultados obtidos indicaram não existir uma relação entre a branqueabilidade das pastas cruas e o teor em lenhina das mesmas.

O rendimento dos cozimentos (relativos às pastas com índice kappa entre 16 e 19) varia entre 59% para o *E. globulus* e 49% para o *E. urograndis*, encontrando-se o rendimento das outras espécies mais próximo do limite inferior deste intervalo. Verifica-se ainda que, além da contribuição da lenhina para a perda de massa durante o cozimento, o diferente perfil de retenção/dissolução de polissacarídeos é a principal causa das diferenças de rendimento observadas entre as espécies. A determinação da abundância de celulose e xilanas nas madeiras e pastas finais demonstrou que as cinco espécies apresentam diferenças de retenção destes polissacarídeos. Em particular, a retenção de celulose (inferida através da glucose, na forma anidra) é superior na *B. pendula* em relação às outras espécies. Por outro lado, a retenção de xilanas (inferida através da xilose, na forma anidra) é consideravelmente superior no caso do *E. globulus*. A proporção relativa de xilana de *E. globulus* retida é cerca de 75% do teor inicial enquanto que para as restantes espécies está compreendido entre 53% e 60%. O perfil de retenção/dissolução de polissacarídeos varia entre espécies ao longo do cozimento. A extensão da remoção de glucose durante o cozimento é superior no caso dos eucaliptos, sendo particularmente elevada durante a fase inicial do cozimento, o que pode ser atribuído, em parte, à presença de amilopectina na madeira. Pelo contrário, a extensão de degradação ou dissolução de xilanas nas três fases é sempre superior no caso da *B. pendula* do que no *E. globulus* e no *E. urograndis*, confirmando a maior estabilidade das xilanas destas espécies.

As lenhinas das madeiras e pastas foram isoladas e estruturalmente caracterizadas, de forma a avaliar a influência de algumas características destes componentes no comportamento das diferentes espécies durante o cozimento kraft e branqueamento.

A lenhina de *E. globulus* destaca-se pela elevada proporção de unidades do tipo S (superior a 80%) enquanto que a lenhina de *A. mangium* possui iguais proporções idêntica de unidades G e unidades S. As lenhinas das outras espécies de *Eucalyptus* e *B. pendula* possuem proporções de unidades S entre 66 e 69%. A lenhina de *E. globulus* possui ainda a

mais alta proporção de estruturas não condensadas com grupo hidroxilo fenólico livre. Por outro lado, a abundância de estruturas do tipo β -O-4 é significativamente inferior na lenhina de *A. mangium*, comparativamente com as outras espécies cujos valores são semelhantes entre si. O peso molecular médio ponderado das lenhinas das madeiras não difere significativamente. Depois do cozimento, apesar da relação S:G diminuir em todas as espécies, nas pastas de *Eucalyptus* as unidades S continuam a predominar, enquanto que nos casos da *B. pendula* e *A. mangium*, as unidades G passam a ser mais abundantes. O grau de condensação das lenhinas aumenta também durante o cozimento, sendo maior a proporção de estruturas não condensadas nas lenhinas residuais de *Eucalyptus*. De um modo geral, o peso molecular das lenhinas decresce durante o cozimento kraft.

Os resultados da análise estrutural das lenhinas das madeiras indicam que existe uma relação entre o grau de condensação, razão S:G e abundância relativa de estruturas do tipo β -O-4 e a carga alcalina necessária nos cozimentos das madeiras para obter pastas com índice kappa semelhante. Estes mesmos factores nas lenhinas das pastas finais estão relacionados com o consumo de dióxido de cloro no branqueamento das pastas. A lenhina da madeira e pasta crua de *E. globulus*, comparativamente com as outras espécies, parece possuir maior reactividade devido a vários factores: menor grau de condensação, proporção consideravelmente elevada de unidades do tipo S e ainda pelo elevado teor de estruturas do tipo β -O-4. A influência deste último factor é particularmente notória na branqueabilidade da pasta de *E. globulus*. Apesar das unidades de lenhina que possuem o grupo hidroxilo fenólico livre serem, em princípio, mais reactivas do que as unidades eterificadas nas reacções subjacentes aos processos de cozimento e branqueamento, não foi encontrada uma relação que permitisse inferir acerca da influência deste parâmetro no cozimento e branqueamento. Sugere-se, assim, que o efeito conjunto dos outros três factores se sobrepõe ao efeito da superior reactividade de unidades fenólicas. Sugere-se ainda que o efeito benéfico da presença daquele grupo possa não se traduzir no aumento da reactividade pelo facto de uma proporção significativa de unidades com grupo hidroxilo fenólico livre serem do tipo G e também condensadas. Também não foi encontrada uma correlação entre o peso molecular das lenhinas, a deslenhificação e branqueabilidade.

A caracterização estrutural das xilanas das madeiras revelou que, não só a xilana da espécie *E. globulus*, mas também as xilanas dos outros eucaliptos possuem ramificações em O-2 por MeGlcA substituído em O-2 por galactose, além de MeGlcA terminal. O grau

de substituição total por MeGlcA é superior nestas espécies (10-12/100 Xyl) em relação à *B. pendula* (7/100 Xyl). No caso da *A. mangium*, a percentagem de MeGlcA terminal é equilavente ao total detectado nas xilanas de *Eucalyptus*. Verificou-se que uma fracção significativa destas unidades permanece na estrutura das xilanas após o cozimento kraft. A caracterização estrutural das xilanas envolveu também a estimativa do grau de substituição por grupos acetilo, constatando-se que em cada 100 unidades de xilose, entre 40 a 54 são acetiladas nas posições *O*-2 e/ou *O*-3, e em *O*-3 em unidades de xilose substituídas com unidades de MeGlcA. Verificou-se ainda que entre 60-70% dos grupos acetilo são facilmente eliminados na fase inicial do cozimento, mas cerca de 20% permanece nas xilanas das pastas até ao fim do cozimento. Provavelmente, esta resistência inesperada dos grupos acetilo nas condições alcalinas tem como causa a reduzida acessibilidade morfológica de uma fracção de xilana e/ou ao efeito tamponizante localizado devido a hidroxiácidos produzidos a partir da degradação de zonas adjacentes da xilana. A análise por LEX/SEC/ESI-MS foi aplicada na caracterização estrutural da xilana de *E. globulus* tendo sido estudados os espectros MS/MS de XOS neutros e acidícos acetilados e não acetilados. Foi detectada a presença de diferentes xilo-oligossacarídeos cuja unidade de MeGlcA se encontra ligada a uma hexose. A presença de diferentes XOS acidícos acetilados sugere uma maior frequência da substituição por MeGlcA em unidades acetiladas.

A caracterização estrutural das xilanas das madeiras e pastas ao longo do cozimento kraft permitiram concluir que o padrão de substituição da cadeia de xilana influencia a retenção deste polissacarídeo nas pastas. A ramificação adicional da cadeia de xilana com MeGlcA substituído com galactose no caso dos eucaliptos é determinante na superior estabilidade das xilanas destas relativamente às outras espécies. Este efeito deve-se tanto à maior frequência de substituição das unidades de xilose com MeGlcA (que, por si só confere maior estabilidade ao polissacarídeo) como ao facto de estas ramificações serem pontos de ligação com outros polissacarídeos da parede celular; uma evidência para este facto, é a maior resistência destas estruturas às condições alcalinas do processo kraft em relação ao MeGlcA terminal. Por outro lado, a peso molecular da xilana de *E. globulus* e *E. urograndis* é superior ao das outras espécies. Estas características aliadas à menor carga alcalina utilizada no cozimento da madeira de *E. globulus* favorecem a maior retenção de xilanas observada para esta espécie. Apesar da maior carga alcalina utilizada no cozimento

de *A. mangium*, a retenção relativa de xilana nesta pasta não se afasta dos valores referentes a *B. pendula* e *E. grandis*, o que pode dever-se, em parte, ao maior peso molecular da xilana de *A. mangium* em relação a estas espécies. As diferenças de estrutura morfológica das madeiras podem também contribuir para acentuar as diferenças de retenção de xilanas: no caso da *A. mangium*, a retenção de xilanas pode ser favorecida também pela menor área ocupada pelos vasos no corte transversal e, no caso da *B. pendula*, a maior área ocupada pelos vasos no corte transversal pode ser mais um factor que favorece a perda de xilanas desde o início do cozimento.

As celulosas das madeiras das cinco espécies não apresentam diferenças significativas no que se refere às dimensões da célula unitária e tamanho do cristalito, excepto no caso da *B. pendula* cujo tamanho do cristalito é inferior. O grau de cristalinidade não difere significativamente entre espécies. Durante o cozimento ocorre um aumento generalizado do tamanho do cristalito, bem como do grau de cristalinidade em todas as espécies (entre 4 a 13%), o que pode ser atribuído à dissolução/degradação de parte da celulose amorfa e ao aumento do nível de organização da celulose para-cristalina. Não foi possível estabelecer qualquer relação entre a estabilidade relativa deste polissacarídeo e as alterações estruturais estudadas neste trabalho, provavelmente pelos factos de que a presença da amilopectina na madeira de *E. globulus* interfere na quantificação da celulose através da análise de glucose e de que a dissolução de amilopectina contribui para o decréscimo do teor em glucose observado durante a fase inicial do cozimento.

Tanto no caso das xilanas como no das celulosas não foi encontrada uma relação entre as características estruturais destes polissacarídeos estudadas neste trabalho e a branqueabilidade das pastas.

Os resultados globais deste trabalho demonstram que a madeira da espécie *E. globulus* apresenta melhor desempenho nos processos de produção de pastas relativamente a outras espécies de folhosas utilizadas desde longa data na indústria da pasta e papel, como o caso da *B. pendula*, ou recentemente introduzidas como matéria-prima para produção de pasta para papel, como a espécie *A. mangium* e mesmo em relação a outras espécies de *Eucalyptus*. Ficou demonstrado que, além da composição química, os componentes estruturais de *E. globulus*, exercem uma influência determinante na resposta desta madeira ao cozimento kraft e branqueabilidade uma vez que reúnem características

estruturais que beneficiam a deslenhificação (tanto no cozimento como no branqueamento) e, em simultâneo, a preservação de xilanas, contribuindo para o elevado rendimento em pasta desta espécie com menores consumos de reagentes.

No entanto, este trabalho não estaria completo sem enunciar alguns tópicos importantes de investigação futura relacionada com estas espécies que possam acrescentar informação ou esclarecer pontos menos abordados, nomeadamente:

- Estudar a composição dos extractáveis polares destas cinco espécies e averiguar a sua influência no processo de cozimento kraft e no branqueamento das pastas.
- Esclarecer a contribuição da amilopectina para a perda de glucose observada durante o cozimento kraft das espécies de *Eucalyptus* de forma a conhecer com rigor o perfil de retenção de celulose ao longo do cozimento.
- Estudar as xilanas de outras espécies por LEX/SEC associada a ESI-MS e MS/MS considerando os resultados promissores obtidos para a xilana de *E. globulus*, sendo que a comparação de resultados poderia acrescentar mais informação a esta e trazer novo conhecimento das restantes.
- Investigar as glucomanas da madeira de *Eucalyptus*, a nível estrutural e comportamental, sobre as quais ainda não há registo de informação, sendo muitas vezes assumido que a sua composição/estrutura se enquadra dentro do que é conhecido para outras folhosas.

Referências bibliográficas

- [1] Goes, E. «Os Eucaliptos», Publicação da Portucel, 1977.
- [2] Australian Government Bureau of Rural Sciences, Department of Agriculture, Fisheries e Forestry, Australia's forest at a glance 2004, <http://www.daff.gov.au>, (consulta Dezembro 2004).
- [3] Direcção Geral das Florestas, Ministério da Agricultura, 3ª Revisão do Inventário Florestal Nacional, www.dgf.min-agricultura.pt, (consulta Dezembro 2004).
- [4] Boletim estatístico da indústria papelreira portuguesa, CELPA, 2003.
- [5] Hillis, W. E., Eucalypts: Chemistry, Uses, *Appita J.*, **44**(4), 1991, 239-244.
- [6] Valente, A.C., Sousa, A.P.M., Furtado, Carvalho, A.P., Improvement Program for *Eucalyptus globulus* at Portucel: Technological Component, *Appita J.*, **45**(6), 1992, 403-407.
- [7] Zobel, B., *Eucalyptus* in the Forest Industry, *Tappi J.*, December, 1988, 42-46.
- [8] Wallis, A.F.A., Wearne, R.H., Wright, P.J., Analytical Characteristics of Plantation Eucalypt Woods Relating to Kraft Pulp Yields, *Appita J.*, **49**(6), 1996, 427-432.
- [9] Hillman, D.C., Single-Species Pulping: the world's preferred market pulps, *Solutions!*, **November**, 2002, 27-30.
- [10] Coleman, M.J., Tropical Forestry: Acacia plantations in Indonesia, *Tappi J.*, 1998, **81**(12), 43-49.
- [11] Jøker, D. (Danida Forest Seed Center), *Seed Leaflet*, nº3, 2000, <http://www.dfsc.dk/seedleaflet.htm> (consulta Dezembro 2004).
- [12] Law, K.-N. K. e Daud, W.R.W., CMP and CTMP of a Fast-Growing Tropical Wood: *Acacia mangium*, *Tappi J.*, **83**(7), 1998, 1-7.
- [13] Balodis, V. e Clark, N.B., Tropical Acacias – the New Pulpwood, *Appita J.*, **51**(3), 1998, 179-181.
- [14] Koga, M.E.T., «Matérias Primas Fibrosas», em *Celulose e Papel. Tecnologia de Fabricação da Pasta Celulósica*, M.R. Carvalho (ed.), S. Paulo, Brasil, 1988.
- [15] Parham, R.A., «Trees and their Production of Wood», em *Pulp and Paper Manufacture*, Vol.1, Properties of Fibrous Raw Materials and their Preparation for Pulping, M. J. Kocurek e F. Stevens (eds.), Canadian Pulp and Paper Association, Canadá, 1983, Cap. III, p. 10-21.
- [16] Esau, K., *Anatomy of Seed Plants*, 2ª Edição, John Wiley & Sons, New York, 1977.
- [17] Sjöström, E., «The Structure of Wood», em *Wood Chemistry, Fundamentals and Applications*, Academic Press, New York, 1981, Cap. 1, p. 1-20.
- [18] Harada, H. e Côté, W. A. Jr., «Structure of Wood», em *Biosynthesis and Biodegradation of Wood Components*, T. Higuchi (ed.), Academic Press, 1985, Cap. 1, p. 1-42.

- [19] Parham, R.A., «Wood Structure – Softwoods», *em* Pulp and Paper Manufactures, Vol.1, Properties of Fibrous Raw Materials and their Preparation for Pulping, M. J. Kocurek e F. Stevens (eds.), Canadian Pulp and Paper Association, Canadá, 1983, Cap. IV, p. 22-27.
- [20] Fengel, D. e G., Wegener, «Structure and Ultrastructure», *em* Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter, New York., 1984, Cap. 2, p. 6-25.
- [21] Fujita, M. e Harada, H., «Ultrastructure and Formation of Wood Cell Wall», *em* Wood and Cellulosic Chemistry, D. Hon e N. Shiraishi (ed.), Marcel Dekker, New York, 1991, Cap. 1, p. 3-57.
- [22] Bamber, R.K., The Wood Anatomy of *Eucalypts* and Papermaking, *Appita J.*, **38**(3), 1985, 210-216.
- [23] Parham, R. A., «Wood Structure-Hardwoods», *em* Pulp and Paper Manufactures, Vol.1: Properties of Fibrous Raw Materials and their Preparation for Pulping, M. J. Kocurek e F. Stevens (eds.), Canadian Pulp and Paper Association, Canadá, 1983, Cap. V, p. 28-34.
- [24] Carlquist, S. Comparative Wood Anatomy, Systematic, Ecological and Evolutionary Aspects of Dicotyledon Wood, T.E Timell (ed.), Springer Verlag, New York, 1988.
- [25] Thomas, R.J., «Wood: Formation and Morphology», *em* Wood Structure and Composition, M. Lewis, I.S. Goldstein, (eds.), Marcel Dekker, New York, 1991, p. 7-47.
- [26] Ohshima, J., Yokota, S., Yoshizawa, N. e Ona, T., «Within-Tree Variation of Detailed Fibre Morphology and the Position Representing the Whole-Tree Value in *Eucalyptus camaldulensis* and *Eucalyptus globulus*», *Appita J.*, **56**(6), 2003, 476-482.
- [27] Pisuttipiched, S., Retulainen, E., Malinen, R., Kolehmainen, H., Ruhanen, M. e Siripattanadilok, S., Effect of Harvesting age on the Quality of *Eucalyptus camaldulensis* bleached kraft pulp, *Appita J.*, **56**(5), 2003, 385-390.
- [28] Miranda, I., Almeida, M.H. e Pereira, H., Variation of Fibre Biometry in Different Provenances of *Eucalyptus globulus* Labill, *Appita J.*, **54**(3), 2001, 272-275.
- [29] Saka, S. e Goring, D. A. I., The Distribution of Lignin in White Birch Wood as Determined by Bromination with TEM-EDXA, *Holzforschung*, **42**(3), 1988, 149-153.
- [30] Parham, R. A., «Ultra-structures and Chemistry», *em* Pulp and Paper Manufactures, Vol.1, Properties of Fibrous Raw Materials and their Preparation for Pulping, M. J. Kocurek e F. Stevens (eds.), Canadian Pulp and Paper Association, Canadá, 1983, Cap. VI, p. 35-45.
- [31] Sjöström, E., «Extractives», *em* Wood Chemistry, Fundamentals and Applications, Academic Press, New York, 1981, Cap. 5, p. 83-97.
- [32] Fengel, D. e Wegener, G., «Cellulose», *em* Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter, New York, 1984, Cap. 4, p. 66-105.
- [33] Fengel, D. e Wegener, G., «Chemical Composition and Analysis of Wood», *em* Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter, New York, 1984, Cap. 3, p. 26-65.
- [34] Meier, H., «Localization of Polysaccharides in Wood Cell Walls», *em* Biosynthesis and Biodegradation of Wood Components, T. Higuchi (ed.), Academic Press, New York, 1985, Cap. 2, p. 43-50.

- [35] Saka, S., «Chemical Composition and Distribution», *em* Wood and Cellulosic Chemistry, D.N.-S. Hon e N. Shiraishi (eds.), Marcel Dekker, New York, 1990, Cap. 2, p. 59-68
- [36] Saka, S. e Goring, D.A.I., «Localization of Lignins in Wood Cell Walls», *em* Biosynthesis and Biodegradation of Wood Components, T. Higuchi (ed.), Academic Press, New York, 1985, Cap. 3, p. 51-62.
- [37] Sjöström, E., «Wood Polysaccharides», *em* Wood Chemistry, Fundamentals and Applications, Academic Press, New York, 1981, Cap. 3, p. 49-67.
- [38] Sjöström, E., «Lignin», *em* Wood Chemistry, Fundamentals and Applications, Academic Press, New York, 1981, Cap. 4, p. 68-82.
- [39] Pereira, H., Variability in the Chemical Composition of Plantation Eucalypts (*Eucalyptus globulus* Labill.), *Wood Fiber Sci.*, **20**(1), 1988, 82-90.
- [40] Miranda, I. e Pereira, H., Provenance Effect on Wood Chemical Composition and Pulp Yield for *Eucalyptus globulus* Labill, *Appita J.*, **54**(4), 2001, 347-351.
- [41] Krässig, H.A., «The Fiber Structure», *em* Cellulose. Structure, Accessibility and Reactivity, Gordon and Breach Science Publishers, Polymer Monographs Vol.11, Yverdon, Switzerland, 1993, Cap. 2, p. 6-41.
- [42] Parham, R.A., «Ultrastructure and Chemistry», *em* Pulp and Paper Manufactures, Vol.1: Properties of Fibrous Raw Materials and their Preparation for Pulping, M. J. Kocurek e F. Stevens (eds.), Canadian Pulp and Paper Association, Canadá, 1983, Cap. VI, p. 35-45.
- [43] Okamora, K., «The Structure of Celulose», *em* Wood and Cellulosic Chemistry, D. Hon e N. Shiraishi (eds.), Marcel Dekker, New York, 1990, Cap. 3, p. 89-112.
- [44] Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U. e Wagenknecht, W. «General Considerations on Structure and Reactivity of Cellulose», *em* Comprehensive Cellulose Chemistry, Vol.1: Functionalization of Cellulose, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1998.
- [45] Fengel, D. e Wegener, G., «Distribution of the Components within the Wood Cell Wall», *em* Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter, New York, 1984, Cap. 8, p. 227-239.
- [46] Whistler, R.L. e Chen, C.-C. «Hemicelluloses», *em* Wood Structure and Composition, M. Lewis, I.S.Goldstein (eds.), Marcel Dekker, New York, 1991, p. 287-319.
- [47] Fengel, D. e Wegener, G., «Polyoses (Hemicelluloses)», *em* Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter, New York, 1984, Cap. 5, p. 106-131.
- [48] Shimizu, K., «Chemistry of Hemicelluloses», *em* «Wood and Cellulosic Chemistry», D. Hon e N. Shiraishi (eds.), Marcel Dekker, New York, 1990, Cap. 5, p. 177-214.
- [49] Lundquist, A., Dahlman, O., Characterization of Pulp Hemicellulose using MALDI-TOF-MS, *Proc. 5th European Workshop Lignocellulosics Pulp*, Aveiro, 1998, 483-486.
- [50] Fengel, D. e Wegener, G., «Lignin», *em* Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter, New York, 1984, Cap. 6, p. 132-181.
- [51] Adler, E. Lignin Chemistry-Past, Present, Future. *Wood Sci. Technol.*, 21, 1977, 169-218.

- [52] Brunow, G, Lundquist, K e Gellerstedt, G., «Lignin», *em* Analytical Methods in Wood Chemistry Pulping and papermaking, E. Sjöström e R. Alén (eds.), Springer Series in Wood Science (T.E. Timmel), New York, 1999, p. 77-124.
- [53] Chen, C.-L. «Lignins: Occurrence in Woody Tissues, Isolation, Reactions, and Structure», *em* Wood Structure and Composition, M. Lewis, e I.S. Goldstein, (eds.), Marcel Dekker, New York, 1991, Cap. 5, p. 183-261.
- [54] Gellerstedt, G., «Chemical Structure of Pulp Components», *em* Pulp Bleaching – Principles and Practice, C.W. Dence e D.W. Reeve (eds.), Tappi Press, Atlanta, 1996, Sec. III., Cap. 1, p. 91-111.
- [55] Lai, Y.-Z. e Guo, X.-P., Variation of the Phenolic Hydroxyl Group Content in Wood Lignins, *Wood Sci. Technol.*, **25**, 1991, 467-472.
- [56] Lai, Y.-Z. e Funaoka, M., The Distribution of Phenolic Hydroxyl Groups in Hardwood Lignins, *J. Wood Chem. Tech.*, **13**, 1993, 43-45.
- [57] Mahajan, S., Madan, R.N. e Nand, J., Studies on the Chemistry of Lignin of *Eucalyptus globulus*, *J. Indian Pulp Paper*, **October-November**, 1985, 17-20, 32.
- [58] Bist, V. e Bhandari, K.S., Physicochemical Properties of Brauns and Soda Lignins from *Eucalyptus globulus*. *Holzforschung Holzverwert*, **38**, 1986, 66-69.
- [59] Takashi, W., Important Properties of Lignin-Carbohydrates Complexes (LCCs) in Environmentally Safe Paper Making, *Trends Glycosci. Glycotechnol.*, **7**(33), 1995, 57-68.
- [60] Helm, R. e Li, K., Synthesis and Rearrangement Reactions of Lignin-Uronic Acid Model Compounds Related to Hardwood Cell Wall Structure, *Proc 8th. Int. Symp. Wood and Pulping Chemistry*, Vol. I, Helsinki, 1995, 107-114.
- [61] Karlsson, O. e Westermark, U., Evidence for Chemical Bonds Between Lignin and Cellulose in Kraft Pulps, *J. Pulp Paper Sci.*, **22**(10), 1996, 397-401.
- [62] Pew, J. e Weyna, P., Fine Grinding, Enzyme Digestion and the Lignin-Cellulose Bond in Wood, *Tappi J.*, **45**(3), 1962, 247-256.
- [63] Kotelnikova, N.E., Shashilov, A.A. e Yongfa, H., Effect of the Presence of Lignin on the Structure and Reactivity to Hydrolysis of Lignin-Carbohydrate Complexes of Poplar Wood Obtained by Sulfate Pulping, *Wood Sci. Technol.*, **27**, 1993, 263-269.
- [64] Bolker, H.I. e Wang, P.Y., Acid- and Alkali-Labile Bonds in Lignin-Carbohydrate Complexes, *Tappi J.*, **52**(5), 1969, 920-923.
- [65] Takahashi, N. e Koshijima, T., Ester Linkages Between Lignin and Glucuronoxylan in a Lignin-Carbohydrate Complex from Beech (*Fagus crenata*) Wood, *Wood Sci. Technol.*, **22**, 1988, 231-241.
- [66] Imamura, T., Watanabe, T., Kuwahara, M. e Koshijima, T., Ester Linkages Between Lignin and Glucuronic Acid in Lignin-Carbohydrate Complexes from *Fagus crenata*, *Phytochemistry*, **37**(4), 1994, 1165-1173.
- [67] Goldstein, I.S., «Overview of the Chemical Composition of Wood», *em* Wood Structure and Composition, M. Lewis e I.S. Goldstein (eds.), Marcel Dekker, New York, 1991, p1-6.

- [68] Ekman, R. e Holmbom, B., «The Chemistry of Wood Resin» *em* Pitch Control, Wood Resin and Deresination, E.L. Back e L.H. Allen (eds.), Tappi Press, Atlanta, USA, 2000, Cap 2, p. 37-76.
- [69] Fengel, D. e Wegener, G., Extractives, *em* «Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions», Walter de Gruyter, New York., 1984, Cap. 7, p. 182-226.
- [70] Gutiérrez, A., del Río, J.C. e González-Vila, F.J. Variation in the Composition of Wood Extractives from *Eucalyptus globulus* During Seasoning, *J. Wood Chem. Technol.*, **18**(4), 1998, 439-446.
- [71] Zavarin, E. e Cool, L. Extraneous Materials from Wood, *em* «Wood Structure and Composition», M. Lewis e I.S. Goldstein (Eds), Marcel Dekker, New York, 1991, p. 321-407.
- [72] Dev, S., «Terpenoids», *em* Natural Products of Woody Plants II - Chemicals Extraneous to Lignocellulosic Cell Wall, J.W. Rowe (ed.), Springer Verlag, Berlin, 1989, Cap 8.1, p. 691-807.
- [73] Back, E.L. e Ekman, R. «Preface A – Definitions of Wood Resin and Its Components», *em* Pitch Control, Wood Resin and Deresination, E.L. Back e L.H. Allen (eds.), Tappi Press, Atlanta, USA, 2000, p. vii-xi.
- [74] Harborne, J.B., «Flavonoids», *em* Natural Products of Woody Plants I - Chemicals Extraneous to Lignocellulosic Cell Wall, J.W. Rowe (ed.), Springer Verlag, Berlin, 1989, Cap 7.5, p. 533-569.
- [75] Gottlieb, O.R. and Yoshida, M., «Lignans», *em* Natural Products of Woody Plants I-Chemicals Extraneous to Lignocellulosic Cell Wall, J.W. Rowe (ed.), Springer Verlag, Berlin, 1989, Cap 7.3, p. 439-511.
- [76] Norin, T., «Stilbenes, Conioids, and Other Polyaryl Natural Products», *em* Natural Products of Woody Plants I-Chemicals Extraneous to Lignocellulosic Cell Wall, J.W. Rowe (ed.), Springer, Verlag, Berlin, 1989, Cap 7.4, p. 512-533.
- [77] Donaldson, L.A. Lignification and Lignin Topochemistry – an Ultrastructural View, *Phytochemistry*, **57**(6), 2001, 859-873.
- [78] Fergus, B.J., Procter, A.R., Scott, J.A.N., Goring, D.A.I., The Distribution of Lignin in Sprucewood as Determined by Ultraviolet Microscopy, *Wood Sci. Technol.*, **3**, 1969, 117-138.
- [79] Fergus, B.J. e Goring, D.A.I., The Location of Guaiacyl and Syringyl Lignins in Birch Xylem Tissue *Holzforschung*, **24**(4), 1970, 113-117.
- [80] Fergus, B.J., Goring, D.A.I., The Distribution of Lignin in Birch Wood as Determined by Ultraviolet Microscopy, *Holzforschung*, **24**(4), 1970, 118-124.
- [81] Terashima, N., Fukushima, K. e Takabe, K., Heterogeneity in Formation of Lignin. VIII. An Autoradiographic Study on the Formation of Guaiacyl and Syringyl Lignin in Magnolia-Kobus DC, *Holzforschung*, **40**(Suppl. S), 1986, 101-105.
- [82] Hardell, H.-L., Leary, G., Stoll, M. e Westermark, U., Variations in Lignin Structure in Defined Morphological Parts of Birch, *Svensk Papperstid.*, **83**(3), 1980, 71-74.
- [83] Meshitsuka, G. e Nakano, J., Structural Characteristics of Compound Middle Lamella Lignin, *J. Wood Chem. Technol.*, **5**(3), 1985, 391-404.

- [84] Fukushima, K e Terashima, N., Heterogeneity in Formation of Lignin. XIV. Formation and Structure of Lignin in Differentiating Xylem of Ginkgo-Biloba, *Holzforschung*, **45**(2), 1991, 87-94.
- [85] Terashima, N. e Fukushima, K., Heterogeneity in Formation of Lignin. XI. An Autoradiographic Study of the Heterogeneous Formation and Structure of Pine Lignin, *Wood Sci. Technol.*, **22**(3), 1988, 259-270.
- [86] Fukushima, K e Terashima, N., Heterogeneity in Formation of Lignin. XIII. Formation of *p*-Hydroxyphenyl Lignin in Various Hardwoods Visualized by Microautoradiography, *J. Wood Chem. Technol.*, **10**(4), 1990, 413-433.
- [87] Terashima, N., Fukushima, K., He, L-F. e Takabe, K., «Comprehensive Model of the Lignified Plant Cell Wall», *em* Forage cell wall Structure and Digestibility, H. G. Jung, D. R. Buxton, R. D. Hatfield e J. Ralph (eds.), American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society of America, Madinson, 1993, 247-266.
- [88] Öennerud, Hans e Gellerstedt, G. Inhomogeneities in the Chemical Structure of Hardwood Lignins, *Holzforschung*, **57**(3), 2003, 255-265.
- [89] Clayton, D., Einspahr, D., Easty, D., Lonsky, W., Malcolm, E., McDonough, T., Shroeder, L. e Thompson, N., «Overview», *em* Pulp and Paper Manufactures, Vol.5: Alkaline Pulping, T. Grace, B. Leopold, E. Malcolm e M. Kocurek (eds.), TAPPI e CPPA, 1983, Cap. 1 , p. 3-14.
- [90] Gullichsen, J., «Fiber Line Operations», *em* Chemical Pulping, Vol. 6A, J. Gullichsen e C.-J. Fogelholm (eds.), Papermaking Science and Technology, 1999, p. 19-243.
- [91] Sjöstrom, E., «Pulping Chemistry», *em* Wood Chemistry, Fundamentals and Applications, Academic Press, New York, 1981, Cap. 7, p. 104-145.
- [92] Minor, J.L., «Raw Materials. Production of Unbleached Pulp», *em* Pulp Bleaching – Principles and Practice, C.W. Dence e D.W. Reeve (eds.), Tappi Press, Atlanta, *Sec. II*. Cap. 1, p. 27-57.
- [93] Carvalho, M.G.V.S., «Efeito das Variáveis de Cozimento nas Características Químicas de Pasta Kraft de *Eucalyptus globulus*», Tese de Doutouramento, Coimbra, 1999.
- [94] Fengel, D. e Wegener, G. «Pulping Processes», *em* Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter, New York, 1983, Cap. 16, p. 414-481.
- [95] Rydholm, S.A., Pulping Processes, John Wiley & Sons, New York, 1985, p. 576-648.
- [96] Clayton, D., Einspahr, D., Easty, D., Lonsky, W., Malcolm, E., McDonough, T., Shroeder, L. e Thompson, N., «Process Variables», *em* Pulp and Paper Manufactures, Vol.5: Alkaline Pulping, T. Grace, B. Leopold, E. Malcolm e M. Kocurek (eds.), TAPPI e CPPA, 1983, Cap. 5 , p. 74-113.
- [97] Pettersson, E.A.K., Ragnar, M. e Lindstrom, M.E., Kraft Cooking Characteristics and Hexenuronic Acid Concentration of Pulps from Eucalypt and other hardwood species, *Nord. Pulp Paper Res. J.*, **17**(3), 2002, 222-227.
- [98] Bland, D.E., The Composition and Analysis of *Eucalyptus* Wood, *Appita J.*, **38**(4), 1985, 291-294.
- [99] Schimleck, R. L., Michell, A. J. e Vinden, P., Eucalypt Wood Classification by NIR Spectroscopy and Principal Components Analysis, *Appita J.*, **49**(5), 1996, 319-324.

- [100] Garland, C. P., James, F. C., Nelson, P. J. e Wallis, A. F. A., Chemical analysis and Oxidative Studies of *Eucalyptus regnans*, *E. diversicolor*, *E. marginata* and *E. tetradonta* wood samples, *Appita J.*, **39**(5), 1986, 361-368.
- [101] Conde, E., Cadahía, E., García-Vallejo, M. C. e Simón, M. B. Fernández de, Polyphenolic Composition of Woods Extracts from *Eucalyptus camaldulensis*, *E. globulus* and *E. rudis*, *Holzforschung*, **49**(5), 1995, 411-417.
- [102] Pisuttiplied, S., Retulainen, E., Malinen, R., Kolehmainen, H., Ruhanen, M., Siripattanadilok, S. Effect of Harvesting Age on the Quality of *Eucalyptus camaldulensis* Bleached Kraft Pulp, *Appita J.*, **56**(5), 2003, 385-390.
- [103] Gustavsson, C., Lindgren, T. e Lindstrom, M., Residual Phase Lignin in Kraft Cooking Related to the Pulping Conditions in the Cook», *Nord. Pulp Paper Res. J.*, **12**(4), 1997, 225-229.
- [104] Gustavsson, C., Sjöström, K. e Al-Dajani, W.W., The Influence of Cooking Conditions on the Bleachability and Chemical Structure of Kraft Pulps, *Nord. Pulp Paper Res. J.*, **14**(1), 1999, 71-81.
- [105] Carvalho M.G., Ferreira P.J., Figueiredo M.M., Cellulose Depolymerisation and Paper Properties in *E. globulus* Kraft Pulps, *Cellulose*, **7**(4), 2000, 359-368.
- [106] Gustavsson, C.A.S. and Al-Dajani, W.W., The Influence of Cooking Conditions on the Degradation of Hexenuronic Acid, Xylan, Glucomannan and Cellulose during Kraft Pulping of Softwood, *Nord. Pulp Paper Res. J.*, **15**(2), 2000, 160-167.
- [107] Colodette, J.L., Gomide, J.L., Girard, R., Jaaskelainen, A.S. e Argyropoulos, D.C., Influence of Pulping Conditions on *Eucalyptus* Kraft Pulp Yield, Quality and Bleachability, *Tappi J.*, **1**(1), 2002, 14-20.
- [108] Daniel, A.I.D., Neto, C.P., Evtuguin, D.V., Silvestre, A.J.D. Hexenuronic Acid Contents of *Eucalyptus globulus* Kraft Pulps: Variation With Pulping Conditions and Effect on ECF Bleachability, *Tappi J.*, **2**(5), 2003, 3-8.
- [109] Carvalho, M. G .V., Martins, A. A., Figueiredo, M. M. L. Kraft Pulping of Portuguese *Eucalyptus globulus*: Effect of Process Conditions on Yield and Pulp Properties. *Appita J.*, **56**(4), 2003, 267-274.
- [110] Clayton, D., Einspahr, D., Easty, D., Lonsky, W., Malcolm, E., McDonough, T., Shroeder, L. e Thompson, N., «Kinetics and Modelling of Kraft Pulping», *em* Pulp and Paper Manufactures, Vol.5: Alkaline Pulping, T. Grace, B. Leopold, E. Malcolm e M. Kocurek (eds.), TAPPI e CPPA, 1983, Cap. 4 , p. 45-73.
- [111] Clayton, D., Einspahr, D., Easty, D., Lonsky, W., Malcolm, E., McDonough, T., Shroeder, L. e Thompson, N., «Chemical Reactions of Wood Constituents», *em* Pulp and Paper Manufactures, Vol.5: Alkaline Pulping, T. Grace, B. Leopold, E. Malcolm e M. Kocurek (eds.), TAPPI e CPPA, 1983, Cap. 3, p. 23-44.
- [112] Marton, J., On the Structure of Kraft Lignin, *Tappi J.*, **47**(11), 1964, 713-719.
- [113] Gellerstedt, G., Pranda, J e Lindfors, E.-L., Structural and Molecular Properties of Residual Birch Kraft Lignin, *J. Wood Chem. Technol.*, **14**(4), 1994, 467-482.
- [114] Gellerstedt, G. e Lindfors, E.-L., Structural Changes in Lignin During Kraft Pulping, *Holzforschung*, **38**(3), 1984, 151-158.

- [115] Spiegelberg, H.L. The effect of Hemicelluloses on the Mechanical Properties of Individual Pulp Fibers, *Tappi J.*, **49**(9), 1966, 388-396.
- [116] Fišerová, N., Opálená, E. and Farkaš, J. Effect of hemicelluloses on the Papermaking Properties of Pulps Prepared from Poplar Wood, *Cell. Chem. Technol.*, **21**, 1986, 419-430.
- [117] Dahlman, O., Moreck, R., Larsson, P.T., Lindquist, A. and Rydlung, A., «Modification of the Hemicellulose Composition during TCF Bleaching of Kraft Pulps», Proc. 9th Intl. Symp. Wood Pulping Chem., Montréal, 1997, M1 (1-4).
- [118] Schönberg, C., Oksanen, T., Suurnakki, A., Kettunen, H. And Buchert, J., The Importance of Xylan for the Strength Properties of Spruce Kraft Pulp Fibres, *Holzforschung*, **55**(6), 2001, 639-644.
- [119] Hansson, J.-Å., Hartler, N., Alkaline Degradation of Xylans from Birch and Pine, *Svensk Papperstidn.*, **71**(9), 1968, 358-365.
- [120] Sjöholm, E., Gustafsson, K., Norman, E. e Colmsjo, A., The Effect of Degradation on the Strength of Hardwood Kraft Pulp Fibres», *em Proc. 9th Int. Symp. Wood Pulping Chemistry*, Montreal, Canadá, 1997, 106:1-4
- [121] Sjöström, E. The Behavior of Wood Polysaccharides During Alkaline Pulping Processes, *Tappi J.*, **60**(9), 1977, 151-154.
- [122] Schild, G., Muller, W., Sixta, H. (1996). Prehydrolysis kraft and ASAM Paper Grade Pulping of Eucalypt Wood. A Kinetic Study. *Papier*, 50, 10-12.
- [123] Fengel, D. e Wegener, G., «Reactions in Alkaline Medium», *em Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter, New York, 1983, Cap. 11, p. 297-318.
- [124] Lai, Y.-Z., «Chemical Degradation», *em Wood and Cellulosic Chemistry*, D. Hon e N. Shiraishi (eds.), Marcel Dekker, New York, 1991, Cap. 10, p. 455-523.
- [125] Buchert, J., Teleman, A., Harjunpää, V., Tenkanen, M., Viikari, L. e Vuorinen, T., Effect of Cooking and Bleaching on the Structure of Xylan in Conventional Pine Kraft Pulp, *Tappi J.*, **78**(11), 1995, 125-130.
- [126] Kondo, R. e Sarkanen, K.V., Kinetics of Lignin and Hemicellulose Dissolution During the Initial Stage of Alkaline Pulping, *Holzforschung*, **38**(1), 1984, 31-36.
- [127] Genco, J.M., Busayasakul, N., Medhora, H.K., Robbins, W., Hemicellulose Retention During Kraft Pulping, *Tappi J.*, **73**(4), 1990, 223-233.
- [128] Engstrom, N., Viikula, A., Teleman, A. e Vuorinen, T., Structure of Hemicelluloses in Pine Kraft Cooking Liquors, *em Proc. 8th Int. Symp. Wood Pulping Chemistry*, Vol III, Helsinki, Finland, 1997, 195-200.
- [129] Vuorinen, T., Buchert, J., Teleman, A., Tenkanen, M. e Fagerstrom, P., Selective Hydrolysis of Hexenuronic acid Groups and its Application in ECF and TCF bleaching of Kraft Pulps, *em Proc. TAPPI Int. Pulp Bleaching Conf.*, Washington, 1996, 43-51.
- [130] Jiang, Z.-H., Lierop, B.V. e Berry, R., Hexenuronic Acid Groups in Pulping and Bleaching Chemistry. *Tappi J.*, **83**(1), 2000, 167-175.

- [131] Daniel, A.I.D, «Influência da Composição e Estrutura dos Componentes da Pasta Kraft na sua Branqueabilidade», Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2003.
- [132] Yllner, S. e Enström, B. Studies on the Adsorption of Xylan on Cellulose Fibres during the Sulphate Cook. Part1., *Svensk Papperstidn.*, **59**(6), 1956, 229-232.
- [133] Yllner, S. And Enström, B. Studies on the adsorption of Xylan on Cellulose Fibres during the Sulphate Cook. Part2. *Svensk Papperstidn.*, **60**(6), 1957, 549-554.
- [134] Hansson, J.-Å and Hartler, N., Sorption of Hemicelluloses on Cellulose Fibres Part 1. Sorption of Xylans, *Svensk Papperstidn.*, **72**(17), 1969, 521-530.
- [135] Kantelinen, A., Hortling, B., Sundquist, J., Linko, M e Viikari, L., Proposed Mechanismo of the Enzymatic Bleaching of Kraft Pulp with Xylanases, *Holzforschung*, **47**(4), 1993, 318-324.
- [136] Evans, R., Newman, R., Roick, U. Sucking, I. e Wallis, A., Changes in Cellulose Crystallinity during Kraft Pulping - Comparasion of Infrared, x-Ray Diffraction and Solid-State NMR Results, *Holzforschung*, **49**(6), 1995, 452-504.
- [137] Gierer, J., Chemistry of Delignification, A General Concept, *Holzforschung*, **36**(1), 1982, 43-51.
- [138] Gierer, J. Chemistry of Delignification. Part 1: General Concept and Reactions during Pulping, *J. Wood Sci. Techno.*, 1985, **4**, 289-312.
- [139] Gellerstedt, G. e Gustafsson, K., Structural Changes in Lignin During Kraft Cooking Part 5. Analysis of Dissolved Lignin by Oxidative Degradation, *J. Wood Sci. Technol.*, **7**(1), 1987, 65-80.
- [140] Gellerstedt, G. e Lindfors, E.-L., Structural Changes in Lignin During Kraft Cooking Part 4. Phenolic Hydroxyl Groups in Wood and Kraft Pulps, *Svensk Papperstidn.*, **15**, 1984, 115-118.
- [141] Gellerstedt, G. e Lindfors, E.-L., Structural Changes in Lignin During Kraft Cooking, *Holzforschung*, **38**(3), 1984, 151-158.
- [142] Robert, D., Bardet, M., Gellerstedt, G. e Lindfors, E., Structural Changes in Lignin during kraft Cooking. Part 3. On the Structure of Dissolved Lignins, *J. Wood Chem. Technol.*, **4**(3) 1984, 239-263.
- [143] Froass, P., Ragauskas, A. e Jiang, J., Chemical Structure of Residual Lignin from Kraft Pulp, *J. Wood Chem. Technol.*, **16**(4), 1996, 347-385.
- [144] Gellerstedt, G. e Al-Dajani, W. W., On the bleachability of kraft pulps, *em Proc. 9th Int. Symp. Wood Pulping Chemistry*, Montréal, Canada, Vol.1, 1997, A1:1-4.
- [145] Jiang, Z.H. e Argyropoulos, D. S., Isolation and Characterization of Residual Lignins in Kraft Pulps *J. Pulp Paper Sci.*, **25**(1), 1999, 25-29.
- [146] Pasco, M. e Suckling, I., Lignin Removal During Kraft Pulping. An Investigation by Thioacidolysis, *Holzforschung*, **48**(6), 1994, 504-508.
- [147] Sundquist, J. e Rantanen, T., Characterization of Technical Pulps by Carbanilation of Cellulose, *Paperi Puu*, **11**, 1983, 733-737.

- [148] Taneda, H., Nakano, J., Hosoya, S., Chang, H.-M., Stability of α -Ether Type Model Compounds During Chemical Pulping Processes, *J. Wood Chem. Technol.*, **7**(4), 1987, 485-498.
- [149] Brownell, H. H., Stability of the Lignin-Carbohydrate Complex, *Tappi J.*, **54**(1), 1971, 66-71.
- [150] Hortling, B., Tamminen, T., Tenkanen, M., Teleman, A. e Pekkala, O., Investigations of Residual Lignin and its Interaction with Polysaccharides in Chemical Pulps, *em Proc. 8th Int. Symp. Wood and Pulping Chem.*, Helsinki, Finland, Vol. I, 1995, 231-238.
- [151] Bujanovic, B., Sipilä, J., Janezic, T. S., Brunow, G., Hortling, B., Investigations Concerning Poplar (*Populus robusta*) Kraft Pulping, *em Proc. 5th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Aveiro, Portugal, 1998, 121-124.
- [152] Berthold, F., Lindfors, E.-L. e Gellerstedt, G., Degradation of Guaiacylglycerol-beta-Guaiacyl Ether in the Presence of NaHS or Polysulphide at Various Alkalinities. Part II. Liberation of Coniferyl Alcohol and Sulphur, *Holzforschung*, **52**(5), 1998, 481-489.
- [153] Berthold, F., Lindfors, E.-L. e Gellerstedt, G., Degradation of Guaiacylglycerol- β -guaiacyl Ether in the Presence of HS- or Polysulphide at Various Alkalinities Part I. Degradation Rate and the Formation of Enol Ether, *Holzforschung*, **52**(4), 1998, 398-404.
- [154] Dimmel, D. R. e Bovee, L. F., Pulping Reactions of Vinyl Ethers, *J. Wood Chem. Technol.*, **13**, 1993, 583-591,
- [155] Froass, P. M., Ragauskas, A. J. e Jiang, E. J., NMR Studies Part 3: Analysis of Lignins from Kraft Pulping Technologies, *Holzforschung*, **52**(4), 1998, 385-390.
- [156] Jiang, Z.-H. e Argyropoulos, D. S., Isolation and Characterization of Residual Lignins in Kraft Pulps, *em Proc. 9th Int. Symp. Wood Pulping Chemistry*, Montreal, Canada, 1997, Vol. I, J2-1.
- [157] Chiang, V. e Funaoka, M., The Difference Between Guaiacyl and Guaiacyl-Syringyl Lignins in their Responses to Kraft Delignification, *Holzforschung*, **44**(4), 1990, 309-313.
- [158] Goring, D., Some Recent Topics in Wood and Pulping Chemistry, *Appita J.*, **38**(1), 1985, 31-40.
- [159] Treimanis, A., Wood Pulp Fiber Structure and Chemical Composition, their Influence on Technological processes, *Nord. Pulp Paper Res. J.*, **3**, 1996, 146-151.
- [160] Koch, G., Rose, B., Patt, R., Kordsachia, O., Topochemical investigations on delignification of *Picea abies* [L.] Karst. during alkaline sulfite (ASA) and bisulfite pulping by scanning UV microspectrophotometry, *Holzforschung*, **57**(6), 2003, 611-618.
- [161] Tsutsumi, Y., Kondo, R., Sakai, K. e Imamura, H., The Difference of Reactivity between Syringyl Lignin and Guaiacyl Lignin in Alkaline Systems, *Holzforschung*, **49**(5), 1995, 423-428.
- [162] Chiang, V. e Funaoka, M., The Dissolution and Condensation Reactions of Guaiacyl and Syringyl Units in Residual Lignin during Kraft Delignification of Sweetgum, *Holzforschung*, **44**(2), 1990, 147-155.
- [163] Kondo, R., Tsutsumi, Y. e Imamura, H., Kinetics of β -aryl Ether Cleavage of Phenolic Syringyl Type Lignin Model Compounds in Soda and Kraft Systems, *Holzforschung*, **41**(2), 1987, 83-88.

- [164] Pinto, P.C.O.R., «Comportamento da Lenhina de *Eucalyptus globulus* durante o Processo de Deslenhificação Kraft», Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2000.
- [165] Pinto, P.C., Evtuguin, D.V., Neto, C.P. and Silvestre, A.J.D., Behaviour of *Eucalyptus globulus* Lignin During Kraft Pulping. I. Analysis by Chemical Degradation Methods, *J. Wood Chem. Technol.*, **22**(2&3), 2002, 93-108.
- [166] Reeve, D.W., «Bleaching Technology», *em Pulp and Paper Manufactures*, Vol.5: Alkaline Pulping, T. Grace, B. Leopold, E. Malcolm e M. Kocurek (eds.), TAPPI e CPPA, 1983, Cap. 14, p. 391-424.
- [167] Reeve, D.W. «Introduction to the Principles and Practice of Pulp Bleaching», *em Pulp Bleaching – Principles and Practice*, C. W. Dence e D.W. Reeve (eds.), Tappi Press, Atlanta, 1996, *Sec. I. Cap.1*, p. 1-24.
- [168] Sjöström, E., «Pulping Chemistry, Pulp Bleaching», *em Wood Chemistry, Fundamentals and Applications*, Academic Press, New York, 1981, Cap. 8, p. 146-168.
- [169] Gellerstedt, G. e Al-Dajani, W.W., On the Bleachability of Kraft Pulps, *em Proc. 9th Int. Symp. Wood and Pulp Chemistry*, 1997, A1:1-4.
- [170] Reeve, D.W., «Brightening Process Variables», *em Pulp and Paper Manufactures*, Vol.5: Alkaline Pulping, T. Grace, B. Leopold, E. Malcolm e M. Kocurek (eds.), TAPPI e CPPA, 1983, Cap.17, p. 461-469.
- [171] Reeve, D.W., «Bleaching Chemistry», *em Pulp and Paper Manufactures*, Vol.5: Alkaline Pulping, T. Grace, B. Leopold, E. Malcolm e M. Kocurek (eds.), TAPPI e CPPA, 1983, Cap. 15, p. 425-460.
- [172] Grundelius, R., «Oxidation equivalents, OXE – An Alternative to Active Chlorine» *em Proc. Int. Pulp Bleaching Conf.*, Stockolm, Sweden, 1991, Vol. 1, 49-58.
- [173] Sjöström, K. Kraft Cooking with Varying Alkali Concentration – Influence on TCF Bleaching. *Nord. Pulp Paper Res. J.*, **13**(1), 1998, 57-63.
- [174] Gustavson, C., Sjoström, K., Al-Dajani, W., The Influence of Cooking Conditions on the Bleachability and Chemical Structures of Kraft Pulps, *Nord. Pulp Paper Res. J.*, **14**(1), 1999, 71-81.
- [175] Gellerstedt, G., Al-Dajani, W., The Effect of Cooking Parameters on the Chemical Properties and Bleachability of Alkaline Pulps, *em Proc. Int. Pulp and Bleaching Conf. – Oral Presentations*, Halifax, Canada, 2000, Vol. 1, p. 37-40.
- [176] Neto, C.P., Evtuguin, D.V., Furtado, F.P. and Sousa, A.P.M., Effect of Pulping Conditions on the ECF Bleachability of *Eucalyptus globulus* Kraft Pulps, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**(24), 2002, 6200-6206.
- [177] Voss, R.H., Wearing, J.T. e Wong, A., Effect of Hardwood Chlorination Conditions on the Formation of Toxic Chlorinated Compounds, *Tappi J.*, **64**(3), 1981, 167-170.
- [178] Daneault, C., Leduc, C. e Valade, J.L., The Use of Xylanases in Kraft Pulp Bleaching: a Review, *Tappi J.*, **77**(6), 1994, 125-131.
- [179] Teder, A. e Axegård, P., Recent Developments in Pulping and Bleaching Chemistry and Technology, *em Proc. 8th Int. Symp. Wood and Pulping Chemistry*, Helsinki, Finland, Vol. I, 1995, p. 37-54.

- [180] Zhu, T., Chang, H.-M., Kadia, J.F. e Jameel, H., Chemistry of Bleaching with Peroxy Acids, *em Proc. of 6th Braz. Symp. Chemistry of Lignins and Wood Components*, 2001, Vol. VII, 52-57.
- [181] McDonough, T.L. Recent Advances in Bleached Chemical Pulp Manufacturing Technology Part 1: Extended Delignification, Oxygen Delignification, Enzyme Applications and ECF and TCF Bleaching, *Tappi J.*, **78**(3), 1995, 55-62.
- [182] Gellerstedt, G., Gustafsson, K. e Lindfors, E.L., Structural Changes in Lignin during Oxygen Bleaching, *Nord. Pulp Paper Res. J.*, **1**(3), 1986, 14-17.
- [183] Argyropoulos, D.S., Salient Reactions in Lignin During Pulping and Oxygen Bleaching: An overview, *J. Pulp Paper Sci.*, **29**(9), 2003, 308-313.
- [184] Xiaoli, P., Lachenal, D., Lapierre, C. Monties, B., Neirinck, V. e Robert, D., On the Behaviour of Spruce Thermomechanical Pulp Lignin during Hydrogen Peroxide Bleaching, *Holzforschung*, **48**(5), 1994, 429-435.
- [185] Lachenal, D. Fernandes, J.C. e Froment, P., Behaviour of Residual Lignin in Kraft Pulp during Bleaching, *J. Pulp Paper Sci.*, **21**(5), 1995, J173-J177.
- [186] Gellerstedt, G. e Heuts, L., Changes in the Lignin Structure during a Totally Chlorine Free Bleaching Sequence, *J. Pulp Paper Sci.*, **23**(7), 1997, J335-J340.
- [187] Gellerstedt, G. e Heuts, L. Changes in the Lignin Structure during a Totally Chlorine Free Bleaching Sequence, Part II: An NMR Study, *J. Pulp Paper Sci.*, **25**(4), 1999, 111-117.
- [188] Duarte, A.P., Robert, D. E Lachenal, D., *Eucalyptus globulus* Kraft Pulp Residual Lignin Part 2. Modification of Residual Lignin structure in Oxygen Bleaching, *Holzforschung*, **55**(6), 2001, 645-651.
- [189] Evtuguin, D.V. e Pascoal Neto, C., PT Patent 101857, 31.10.97
- [190] Balakshin, M., Ewellyn, C., Chen, C.-L., Gratzl, J., Kirkman, A., Gracz, H., Biobleaching of Pulp with dioxygen in the Laccase-Mediator System – Reaction Mechanisms for Degradation of Residual Lignin., *J. Mol. Catal. B: Enzymatic*, **16**(3-4), 2001, 205-215.
- [191] Gaspar, A.R., «Oxygen Delignification of Kraft Pulp Catalysed by Polyoxometalates», Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2002.
- [192] Pereira, H. e Sardinha, R., Chemical composition of *Eucalyptus globulus* Lab., *Appita J.*, **37**(8), 1984, 661-664.
- [193] Queiroz, M.G., L'Eucalyptus dans les pâtes au sulfate, *Papier Carton Cell.*, Jan/Fev, 1973, 48-52.
- [194] Evtuguin, D.V., Neto, C. P., Silva, A.M.S., Domingues, P.M., Amado, F.M.L., Robert, D. And Faix, O., Comprehensive Study on the Chemical Structure of Dioxane Lignin from Plantation *Eucalyptus globulus* wood, *J. Agric. Food Chem.*, **49**(9), 2001, 4252-4261.
- [195] Glasser, W.G., Barnet, C.A. e Sano, Y., Classification of Lignins with Different Genetic and Industrial Origins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1983, 441-460.
- [196] Manders, W.F., Solid-State ¹³C NMR Determination of the Syringyl/Guaiacyl Ratio in Hardwoods, *Holzforschung*, **41**(1), 1987, 13-18.

- [197] Shatalov, A. A., Evtuguin, D. V. e Pascoal Neto, C., (2-*O*- α -D-galactopyranosyl-4-*O*-methyl- α -D-glucurono)-D-xylan from *Eucalyptus globulus* Labill, *Carbohydr. Res.*, **320**(1-2), 1999, 93-99
- [198] Evtuguin, D.V., Tomás, J.L., Silva, A.M.S. e Pascoal Neto, C., Characterization of an acetylated heteroxylan from *Eucalyptus globulus* Labill. *Carbohydr. Res.*, **338**(7), 2003, 597-607.
- [199] Teleman, A., Lundqvist, J., Tjerneld, F., Stalbrand, H., Dahlman, O., Characterization of Acetylated 4-*O*-methylglucuronoxylan Isolated from Aspen Employing ^1H and ^{13}C NMR Spectroscopy, *Carbohydr. Res.*, **329**(4), 2000, 807-815.
- [200] Teleman, A., Tenkanen, M., Jacobs, A., Dahlman, O. Characterization of *O*-acetyl-(4-*O*-methylglucurono)xylan Isolated from Birch and Beech. *Carbohydr. Res.*, **337**(4), 2002, 373-377.
- [201] Balakshin, M.Y., Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C. e Silva, A.M.S, Domingues, P., Amado, F.M.L., Studies on Lignin and Lignin-Carbohydrate Complex by Application of Advanced Spectroscopic Techniques, *em Proc. 11th Int. Symp. on Wood and Pulping Chemistry*, Vol.I, Nice, France, 2001, p. 103-106.
- [202] Balakshin, M.Y., Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C. e Silva, A.M.S, Lignin-Carbohydrate Complex in *Eucalyptus globulus* Wood and Kraft Pulps, *em Proc. 7th Brazilian Sym. on the Chemistry of Lignins and other Wood Components*, Oral Presentations, Belo Horizonte, Brazil, 2001, p. 53-60.
- [203] Conde, E., Cadahia, E., Garcia Vallejo, M.C. e de Simon, B.F., Polyphenolic composition of Wood Extracts from *Eucalyptus camaldulensis*, *E. globulus* and *E. rudis*, *Holzforschung*, **49**(5), 1995, 411-417.
- [204] Cadahia, E., Conde, E., Garcia Vallejo, M.C. e de Simon, B.F. Tannin Composition of *Eucalyptus camaldulensis*, *E. globulus* and *E. rudis*.1.Wood, *Holzforschung*, **51**(2), 1997, 119-124,.
- [205] Pascoal Neto, C., Evtuguin, D. e Paulino, P., Effect of Polyphenolic Extractives on the Quantification and Structural Characterization of the Lignin of *Eucalyptus globulus*, *em 9th Proc. Int. Symp. Wood Pulping Chemistry*, Montréal, Canada, 1997, p. 78:1-4.
- [206] Gutiérrez, A., del Río, J.C., Gonzalez-Vila, F.J. e Martin, F., Chemical Composition of Lipophilic Extractives from *Eucalyptus globulus* Labill. Wood, *Holzforschung*, **53**(5), 1999, 481-486,.
- [207] Freire, C. S. R., Silvestre, A. J. D., Pascoal Neto, C., Identification of New Hydroxy Fatty Acids and Ferulic Acids Esters in the Wood of *Eucalyptus globulus*, *Holzforschung*, **56**(2), 2002, 143-149.
- [208] Del Río, J.C. Gutiérrez, A., González-Vila, F.J., Martín, F. and Romero, J., Characterization of Organic Deposits Produced in the Kraft Pulp of *Eucalyptus globulus* Wood, *J. Chromat. A.*, **823**, 1998, 457-465.
- [209] Silvestre, A.J.D., Pereira, C.C.L., Pascoal Neto, C., Evtuguin, D.V., Duarte, A.C., Cavaleiro, J.A.S. e Furtado, F.P., Chemical Composition of Pitch Deposits from an ECF *Eucalyptus globulus* Bleached Kraft Pulp Mill: its Relationship with Wood Extractives and Additives in Process Streams. *Appita J.*, **52**(5), 1999, 375-382.
- [210] Collins, D.J., Pillot, A.A., Wallis, A.F.A., Correlation of Chemical Composition and Kraft Pulp Properties of some Papua new Guinea Reforestation Woods, *Appita J.*, **43**(3), 1990, 193-198.

- [211] Evtuguin, D.V., Paulino, P.D., Pascoal Neto, C. e Carvalho, A.P., Study on Residual Lignin Structure and Extractives in *Eucalyptus* Kraft Pulps with Different Bleachabilities, *em Proc. 5th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, University of Aveiro, Portugal, 1998, p. 401-404.
- [212] Gellerstedt, G., Al-Dajani, W.W. Bleachability of Alkaline Pulps - Part 1. The Importance of Beta-aryl Ether Linkages in Lignin, *Holzforschung*, **54**(6), 2000, 609-617.
- [213] Carvalho, A.P.A., «Key Structural Features of Lignins from *Eucalyptus globulus*» Tese de Mestrado, Universidade de Londres Queen Mary and Westfield College, Londres, 1993.
- [214] Gonzalez-Vila, F.J., Almendros, G., del Río, J.C., Martin, F., Gutierrez, A. e Romero, J., Ease of delignification assessment of Wood from Different Eucalyptus Species by Pyrolysis (TMAH)-GC/MS and CP/MAS C-13 NMR Spectrometry, *Anal. Appl. Pyrolysis*, **49**(1-2), 295-305, 1999.
- [215] Pinto, P.C., Evtuguin, D.V., Neto, C.P. and Silvestre, A.J.D., Behaviour of *Eucalyptus globulus* Lignin During Kraft Pulp. II. Analysis by NMR, ESI/MS and GPC, *J. Wood Chem. Technol.*, **22**(2&3), 2002, 109-125.
- [216] Pascoal Neto, C., Daniel, A.I.D., Evtuguin, D.V. e Silvestre, A.J.D., Which chemical features of Kraft Pulps really determine their ECF bleaching response?, *em Proc. 7th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp*, Turku, Finland, 2002, p. 95-98.
- [217] Browning, B.L., *Methods of Wood Chemistry*, Vol II, Interscience Publishers, New York, 1967, Cap. 26, p. 561-585.
- [218] Obolenskaja, A.V., Elnitskaja, Z.P., Leonovich, A. A., *Laboratory Practical Works on Chemistry of Wood and Cellulose (em Russo)*, Ecology, Moskow, 1991, p. 107-113, 120-123.
- [219] Browning, B.L., *Methods of Wood Chemistry*, Vol II, Interscience Publishers, New York, 1967, Cap. 34, p. 785.
- [220] Yasuda, S. e Murase, N., Chemical Structures of Sulfuric-Acid Lignin.12. Reaction of Lignin Models with Carbohydrates in 72% H₂SO₄, *Holzforschung*, **49**(5), 1995, 418-422.
- [221] Browning, B.L., *Methods of Wood Chemistry*, Vol II, Interscience Publishers, New York, 1967, Cap. 19, p. 406.
- [222] Browning, B.L., *Methods of Wood Chemistry*, Vol II, Interscience Publishers, New York, 1967, Cap. 19, p. 397.
- [223] Coimbra, M.A., Delgadillo, I., Waldron, K.W., Selvendran, R.R., «Isolation and Analysis of Cell Wall Polymers from Olive Pulp», *em Modern Methods of Plant Analysis*, New Series Vol. 17, H.-F. Linskens e J.F. Jackons (eds.), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1996, p. 19-44.
- [224] Selvendran, R. R., March, J. F. e Ring, S. G., Determination of Aldoses and Uronic Acid Content of Vegetable Fiber, *Anal. Biochem.*, **96**(2), 1979, 282-292.
- [225] Blakeney, A. B., Harris, P. J., Henry, R. J. e Stone, B. A., A Simple and Rapid Preparation of Alditol Acetates for Monosaccharide Analysis, *Carbohydr. Res.*, **113**(2), 1983, 291-299.
- [226] Selvendran, R.R., Verne, A.V.F.V. e Faulks, R.M., «Methods of Analysis of Dietary Fibre», *em Modern Methods of Plant Analysis*, New Series Vol. 10, H.-F. Linskens e J.F. Jackons (eds.), Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1989, p. 234-259.

- [227] Blumenkrantz, N. e Ashoe-Hansen, G., New Method for Quantitative Determination of Uronic Acids, *Anal. Biochem.*, **54**(2), 1973, 484-489.
- [228] Obst, J. e Kirk, T., «Isolation of Lignin», *em* Methods in Enzymology, Vol. 161: Biomass, Part B: Lignin, Pectin and Chitin, Sec. I. Lignin, W. Wood e S. Kellog (eds.), Academic Press, New York, 1988, Cap. 1, p. 3-12.
- [229] Lundquist, K., «Wood», *em* Methods in Lignin Chemistry, S.Y. Lin e C.W. Dence (eds.), Springer Verlag, New York, 1992, Cap 3, p. 65-70.
- [230] Bjorkman, A., Studies on Finely Divided Wood. Part 1. Extraction of Lignin with Neutral Solvents, *Sven Papperstidn.*, **59**(13), 1956, 477-485.
- [231] Monties, B., «Preparation of Dioxane Lignin Fractions by Acidolysis», *em* Methods in Enzymology, Vol. 161: Biomass, Part B: Lignin, Pectin and Chitin, Sec. I. Lignin, W. Wood e S. Kellog (eds.), Academic Press, New York, 1988, Cap. 4, p. 31-35.
- [232] Girardin, M. e Metche, M., Microdosage rapid des groupements alkoxyes par chromatographie em phase gazeuse. Aplication á la lignine, *J. Chromatog.*, **264**(1), 1983, 155-158.
- [233] Gellerstedt, G., «Chemical Degradation Methods: Permanganate Oxidation», *em* Methods in Lignin Chemistry, S.Y. Lin e C.W. Dence (eds.), Springer Verlag, New York, 1992, Cap 6, p. 322-333.
- [234] Bose, S. K., Wilson, K. L., Francis, R. C. e Aoyama, M., Lignin Analysis by Permanganate Oxidation. I. Native Spruce Lignin, *Holzforschung*, **52**(3), 1998, 297-303.
- [235] Evtuguin, D.V., Domingues, P.N., Amado, F.L., Pascoal Neto, C., Ferrer Correia, A., Electrospray Ionization Mass Spectrometry as a Tool for Lignins Molecular Weight and Structural Characterization, *Holzforschung*, **53**(5), 1999, 525-528.
- [236] Ciukanu, I e Kerek, F., A Simple and Rapid Method for the Permethylation of Carbohydrates, *Carbohydr. Res.*, **131**(2), 1984, 209-217.
- [237] Isogai, A., Ishizu, A. and Nakano, J., A New Facile Methylation Method for Cell-Wall Polysaccharides, *Carbohydr. Res.*, **138**(1), 1985, 99-108.
- [238] Ioelovich, M. Ya. e Veveris, G.P., The Determination of the Degree of Cristallinity of Cellulose by X-Ray Diffraction Methods, *Khimiya Drevesing*, **5**, 72-76.
- [239] Aitken, Y., Cadel, F. and Voillot, C., Constituants Fibreux des Pates Papiers et Cartons, Pratique de l'Analyse, 1988, 1ª Edição, Centre Technique de l'Industrie des Papiers Cartons et Celluloses et Ecole Française de Papétrie et des Industries Graphiques.
- [240] Moura, M.J. e Figueiredo, M.M., Estudos de Variabilidade numa Árvore de *Eucalyptus globulus*, *O Papel*, **6**, 2002, 71-79.
- [241] Moura, M.J. e Figueiredo, M.M., Aplicação das Técnicas de Picnometria de Gás e de Porosimetria de Mercúrio à Caracterização da Madeira de *E. globulus*, *Silva Lusitana*, **10**(2), 2002, 207-216
- [242] Moura, M.J.C. «Caracterização Morfológica da Madeira de *Eucalyptus globulus*. Estudos de Variabilidade numa Árvore», Tese de Mestrado, Coimbra, 1999.

- [243] Moura, M.J. e Figueiredo, M.M., Characterization of Eucalypt Wood by Mercury Porosimetry – Data Interpretation, *Bull. Microm. Instr. Corp.*, **13**(3), 2002, 8-9.
- [244] Li, J. e Gellerstedt, G., On the Structural Significance of the Kappa Number Measurement, *Nord. Pulp Paper Res. J.*, **13**(2), 1998, 153-158.
- [245] Chai, X-S., Luo, Q., Yoon, S.-H. e Zhu, J.Y., The Fate of Hexenuronic Acid Groups during Kraft Pulping of Hardwoods, *J. Pulp Paper Sci.*, **27**(12), 2001, 403-406.
- [246] Lisboa, S., Evtuguin, D. V., Pascoal Neto, C., Goodfellow, B. Isolation and Structural Characterization of Polysaccharides Dissolved in *Eucalyptus globulus* Kraft Black Liquors. *Carbohydr. Polym.*, in press, 2005.
- [247] Aurell, R. Kraft Pulping of Birch, Part 1. The Changes in the Composition of the Wood Residue during the Cooking Process, *Svensk Papperstidn.*, **67**(2), 1964, 43-49.
- [248] Lundquist, K., Acidolysis, *em* «Methods in Lignin Chemistry», S.Y. Lin e C.W. Dence (eds.), Springer Verlag, New York., 1992, Cap. 6, p. 289-300.
- [249] Chen, C.-L., Characterization of Lignin by Oxidative Degradation: Use of Gas Chromatography-Mass Spectrometry Technique, *em* «Methods in Enzymology», Vol. 161: «Biomass», Part B: «Lignin, Pectin and Chitin», Sec. I. Lignin, W. Wood e S. Kellog (eds.), Academic Press, New York, 1988, Cap. 14, p. 110-136.
- [250] Sakakibara, A., «Chemistry of Lignin», *em* Wood and Cellulosic Chemistry, D. Hon e N. Shiraishi (eds.), Marcel Dekker, New York, 1991, p. 113-175.
- [251] Nimz, H.H., Beech Lignin – Proposal of a Constitutional Scheme, *Angew. Chem., Int. ed. Engl.*, **13**, 1974, 313-321.
- [252] Sudo, K., Pepper, J.M., Lignin and Related Compounds. IX. The Isolation of a Dimmer with a Benzyliisochroman Structure from the Hydrogenolysis Products of Aspen Lignin, *Can. J. Chem.*, **60**(2), 1982, 229-230.
- [253] Evtuguin, D.V., Pascoal Neto, C., Rocha, J. Lignin Degradation in Oxygen Delignification Catalysed by $[PMo_7V_5O_{40}]^{8-}$ Polyanions. Part I. Study on Wood Lignin, *Holzforschung*, **54**(4), 2000, 381-389.
- [254] Meguro, S., Xu, H., e Lai, Y.-Z., Reactivity of Lignin Diphenylmethane Model Dimers - 2. Permanganate Oxidation, *Holzforschung*, **52**(2), 1998, 175-179.
- [255] Fengel, D., Chemical Studies on the Wood of Quebracho Colorado (*Schinopsis balansae* Engl) 2. Investigations of the Lignin, *Holzforschung*, **45**(6), 1991, 395-401.
- [256] Pascoal Neto, C., Seca, A., Fradinho, D., Coimbra, M. A., Domingues, F., Evtuguin, D., Silvestre, A., Cavaleiro, J.A.S., Chemical Composition and Structural Features of the Macromolecular Components of *Hibiscus cannabinus* Grown in Portugal, *Ind. Crops Prod.*, **5**, 1996, 189-196.
- [257] Evtuguin, D., Neto, C. P. e Silvestre, A. J. D., Condensation Reactions of Lignin during Oxygen Delignification under Acidic Conditions, *J. Wood Chem. Technol.*, **17**(1-2), 1997, 41-55.

- [258] Lopes, M., Neto, C.P., Evtuguin, D., Silvestre, A.J.D., Gil, A., Cordeiro, N., Gandini, A., Products of the Permanganate Oxidation of Cork, Desuberized Cork, Suberin and Lignin from *Quercus suber* L., *Holzforschung*, **52**(2), 1998, 146-148.
- [259] Marques, A.V., Pereira, H., Meier, D. e Faix, O., Structural Characterization of Cork Lignin by Thioacidolysis and Permanganate Oxidation, *Holzforschung*, **53**(2), 1999, 167-174.
- [260] Larsson, S. e Miksche, G.E., Gas Chromatographic Analysis of Lignin Oxidation Products. 4. Structure of Lignin from Birch Tree, *Acta Chem. Scand.*, (em alemão), **25**(2), 1971, 647.
- [261] C.-L. Chen e D. Robert, Characterization of Lignin by ^1H and ^{13}C NMR Spectroscopy, em «Methods in Enzymology», Vol. 161: «Biomass», Part B: «Lignin, Pectin and Chitin», Sec. I. Lignin, W. Wood e S. Kellog (eds.), Academic Press, New York, 1988, Cap. 15, p. 137-158.
- [262] Lundquist, K., Proton (^1H) NMR Spectroscopy, em «Methods in Lignin Chemistry», S. Y. Lin e C. W. Dence (eds.), Springer Verlag, New York, 1992, Cap. 5, p. 242-249.
- [263] Lapierre, C., Lallemand, J.-Y., Monties, B., Evidence of Poplar Lignin Heterogeneity by Combination of ^{13}C and ^1H NMR Spectroscopy, *Holzforschung*, **36**(6), 1982, 275-282.
- [264] Faix, O., Argyropoulos, D.S., Robert, D. e Neirinck, V., Determination of Hydroxyl Groups in Lignins Evaluation of ^1H NMR, ^{13}C NMR, ^{31}P NMR, FTIR and Wet Chemical Methods, *Holzforschung*, **48**(5), 1994, 387-394.
- [265] Hise, R. G., Chen, C.-L. e Gratzl, J. S., Synthesis of β -Aryl Lignin Model Compounds, *J. Wood Chem. Technol.*, **5**(3), 1985, 379-390.
- [266] Lundquist, H., On the Occurrence of β -1 Structures in Lignins, *J. Wood Chem. Technol.*, **7**(2), 1987, 179-185.
- [267] Fukagawa, N., Meshitsuka, G., Ishizu, A. A Two Dimensional NMR Study of Birch Milled Wood Lignin. *J. Wood Chem. Technol.*, **11**(3), 1991, 373-396.
- [268] Lundquist, K., ^1H NMR Spectral Studies of Lignins, *Nord. Pulp Paper Res. J.*, **3**, 1991, 140-146.
- [269] Ludwig, C.H., «Magnetic Resonance Spectra», em Lignins – Occurrence, Formation, Structure and Reactions, Sarkanen, K.V. e C.H. Ludwig (eds.), Wiley-Interscience, New York, 1971, 299-344.
- [270] Li, S. e Lundquist, K., A New Method for the Analysis of Phenolic Groups in Lignin by ^1H NMR Spectrometry. *Nord. Pulp Paper Res. J.*, **3**, 1994, 191-195.
- [271] Lapierre, C., Monties, B., Guittet, E. e Lallemand, I.-Y., Two-Dimensional ^{13}C NMR of Poplar Lignins - Study of Carbon Connectivities and Reexamination of Signal Assignments by Means of the Inadequate Technique, *Holforschung*, **41**(1), 1987, 51-58.
- [272] Nimz, H.H. e Lüdemann, H.-D., ^{13}C NMR Spectra of Lignins. 6. Lignin and DHP Acetates, *Holzforschung*, **30**(2), 1976, 33-40.
- [273] Kilpeläinen, I., Sipilä, J., Brunow, G., Lundquist, K., Ede., R.M., Application of Two-dimensional NMR Spectroscopy to Wood Lignin Structure Determination and Identification of Some Minor Structural Units of Hard- and Softwood Lignins, *J. Agric. Food Chem.* **42**(2), 1994, 2790-2794.

- [274] Ede, R.M., Kilpeläinen, I., Homo- and Hetero-nuclear 2D NMR Techniques: Unambiguous Structural Probes for Noncyclic Benzyl Aryl Ethers in Soluble Lignin Samples, *Res. Chem. Intermed.*, **21**, 1995, 313-328.
- [275] Lundquist, K. ^1H NMR Spectral Studies, Results Regarding the Occurrence of β -5 Structures, β - β Structures, Non-cyclic Benzyl Aryl Ethers, Carbonyl Groups and Phenolic Groups, *Nord. Pulp Paper Res. J.*, **1**, 1992, 4-8.
- [276] Nimz, H.H., Tschirner, U., Stahle, M., Lehmann, R. e Schollosser, M., ^{13}C NMR Spectra of Lignins. 10. Comparison of Structural Units in Spruce and Beech Lignin, *J. Wood Chem. Technol.*, **4**(3), 1984, 265-284.
- [277] Mörck, R. e Kringstad, K.P., ^{13}C NMR Spectra of Kraft Lignins. 2. Kraft Lignin Acetates, *Holzforschung*, **39**(2), 1985, 109-119.
- [278] Nimz, H. H., Analytical Methods in Wood, Pulping and Bleaching Chemistry, *em Proc. 8th Int. Symp. Wood Pulping Chemistry*, Vol. I, Helsinki, Finland, 1995, p. 1-28.
- [279] Gellerstedt, G. e Robert, D., Quantitative ^{13}C NMR Analysis of Kraft Lignins, *Acta Chem. Scand. B*, **41**(7), 1987, 541-546
- [280] Vázquez, G., Antorrena, G., González, J. e Freire, S., FTIR, ^1H and ^{13}C NMR Characterization of Acetosolv-Solubilized Pine and *Eucalyptus* Lignins, *Holzforschung*, **51**(2), 1997, 158-166.
- [281] Evtyugin, D. V., Robert, D. e Zarubin, M. Ya., Structural Study of Oxygen-Acetone Lignins by Quantitative ^{13}C NMR Spectroscopy, *Russian J. Appl. Chem.*, **67**(10), 1994, 1486-1491.
- [282] Pan, X., Lachenal, D., Neirink, V. e Robert, D., Structure and Reactivity of Spruce Mechanical Pulp Lignins. 4. ^{13}C NMR Spectral Studies of Isolated Lignins, *J. Wood Chem. Tech.*, **14**(4), 1994, 483-506.
- [283] Kringstad, K.P., Mörck, R., ^{13}C NMR Spectra of Kraft Lignins, *Holzforschung*, **37**(5), 1983, 237-244.
- [284] Nimz, H. H., Robert, D., Faix, O. e Nemr, M., ^{13}C NMR Spectra of Lignins. 8. Structural Differences between Lignins of Hardwoods, Softwoods, Grasses and Compression Wood, *Holzforschung*, **35**(1), 1981, 16-26.
- [285] Miyakoshi, T. e Chen, C.-L., ^{13}C NMR Spectroscopic Studies of Phenylcoumaran and 1,2-Diarylpropane Type Lignin Model Compounds. 2. Substituent Effects on ^{13}C Chemical Shifts of Aromatic Carbons, *Holzforschung*, **46**(1), 1992, 39-46.
- [286] Robert, D. «Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry», *em Methods in Lignin Chemistry*, S.Y. Lin e C.W. Dence (eds.), Springer Verlag, Berlin, 1992, p. 250-273.
- [287] Lapierre, C. «Application of New Methods for the Investigation of Lignin Structures», *em Forage Cell Wall Structure and Digestibility*, G.H Jung, D.R. Buxton, R.D. Hatfield, J. Ralph, (eds.), ASA-CSSA-SSSA, Madinson, 1993, p. 133-166.
- [288] Lai, Z. e Sarkanen, K., «Isolation and Structural Studies», *em Lignins – Occurrence, Formation, Structure and Reactions*, K.V. Sarkanen e C.H. Ludwig (eds.), Wiley-Interscience, New York, 1971, p. 211-215.

- [289] Lundquist, K e von Unge, S., NMR-Studies of Lignins. 8. Examination of Pyridine-D₅ Solutions of Acetylated Lignins from Birch and Spruce by ¹H NMR Spectroscopy, *Acta Chem Scand. B*, **40**(10), 1986, 791-797.
- [290] Evtuguin, D. V., Pinto, P.C, Neto, C. Pascoal, Domingues, P., Amado, F.M.L e Correia, Ferrer. Electrospray Ionization Mass Spectrometry (ESI/MS) - A New Instrument in Lignin and Pulp Chemistry, *em Proc. 10th Int. Symp. Wood and Pulp Chemistry*, Yokohama, Japan, Vol. I, 1999, 190-193.
- [291] Evtuguin, D.V. e Amado, F. M.L., Application of Electrospray Ionization Mass Spectrometry to the Elucidation of the Primary Structure of Lignin, *Macromol. Biosci.*, **3**(7), 2003, 339-343.
- [292] Johansson, M.H. e Samuelson, O., Reducing End Groups in Birch Xylan and their Alkaline Degradation, *J. Wood Sci. Technol.*, **11**(4), 1977, 251-263.
- [293] Teleman, A., Lundqvist, J., Tjerneld, F., Stalbrand, H., Dahlman, O., Characterization of Acetylated 4-*O*-methylglucuronoxylan Isolated from Aspen Employing ¹H and ¹³C NMR Spectroscopy, *Carbohydr. Res.*, **329**(4), 2000, 807-815.
- [294] van Hazendonk, J. M., Reinerink, E. J. M., Waard, P., van Dam, J.E.D., Structural Analysis of Acetylated Hemicellulose Polysaccharides from Fibre Flax (*Linum usitatissimum*). *Carbohydr. Res.* **291**(23), 1996, 141-154.
- [295] Fernández, L.E.M., Obel, N., Scheller, H. V., Roepstorff, P., Characterization of Plant Oligosaccharides by Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization and Electrospray Ionization Mass Spectrometry, *J. Mass Spectrom.*, **38**(4), 2003, 427-437.
- [296] Reis, A., Coimbra, M.A., Domingues, P., Ferrer-Correia, A.J., Domingues, M.R.M., Structural Characterization of Underivatized Olive Pulp Xylo-Oligosaccharides by Mass Spectrometry Using Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization and Electrospray Ionization, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **16**, 2002, 2124-2132.
- [297] Reis, A., Domingues, M.R.M., Domingues, P., Ferrer-Correia, A. J., Coimbra, M.A., Positive and Negative Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry as a Tool for Structural Characterization of Acid Released Oligosaccharides from Olive Pulp Glucuronoxylans, *Carbohydr. Res.*, **338**(14), 2003, 1497-1505.
- [298] Reis, A, Pinto, P., Coimbra, M.A., Evtuguin, D., Structural Differentiation of Uronosyl Substitution Patterns in Acidic Heteroxylans by Electrospray Tandem Mass Spectrometry, *J. Am. Soc. Mass Spectrometry*, **15**(1), 2004, 43-47.
- [299] Jacobs, A., Larsson, P.T. e Dahlman, O. Distribution of Uronic Acids in Xylans from Various Species of Soft- and Hardwood as Determined by MALDI Mass Spectrometry, *Biomacromolecules*, **2**(3), 2001 979-990.
- [300] Domon, B. e Costello, C. E. A Systematic Nomenclature for Carbohydrate Fragmentation in FAB-MS/MS Spectra of Glycoconjugates, *Glycoconjugate J.*, **5**(4), 1988, 397-409.
- [301] Zhou, Z., Ogden, S. e Leary J., Linkage Position Determination in Oligosaccharides: MS/MS Study of Lithium-Cationized Carbohydrates, *J. Org. Chem.*, **55**(20), 1990, 5444-5446.

- [302] Spengler, B., Dolce, J.W. e Cotter R.J., Infrared Laser Desorption Mass Spectrometry of Oligosaccharides: Fragmentation Mechanism and Isomer Analysis, *Anal. Chem.*, **62**(17), 1990, 1731-1733.
- [303] Krässig, H.A., «The Fiber Structure», *em* Cellulose, Structure, Accessibility and Reactivity, Gordon and Breach Science Publishers, Polymer Monographs Vol.11, Yverdon, Switzerland, 1993, Cap. 3 p. 43-147.
- [304] Newman, R.H. e Hemmingson, J.A., Determination of the Degree of Cellulose Crystallinity in Wood by Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *Holzforschung*, **44**(5), 1990, 351-355.
- [305] Freire, S. R. C, Pinto, P. C. R, Santiago, A.S., Silvestre, A.J.D, Evtuguin, D.V. e Neto, C.P. Comparative study of lipophilic extractives of hardwoods and corresponding ECF bleached kraft pulps, submetido *Ind. Crops Prod.*, 2004.
- [306] Daniel A. I. D., Evtuguin D. V., Silvestre A. J. D., Neto, C. P., Chemical Features of Hardwood Unbleached Kraft Pulps and their ECF Bleachability, *J. Pulp Paper Sci.*, **30**(4), 2004, 94-98.
- [307] Hassi, H.Y, Aoyama, M., Tai, D., Chen, C.L., Gratzl, J.S., Substituent Effects on C-13 Chemical Shifts of Aromatic Carbons in β -O-4 and β -5 Type Lignin Model Compounds, *J. Wood Chem. Technol.*, **7**(4), 1987, 555-581.
- [308] Hattula, T., Effect of Kraft Cooking on the Ultrastructure of Wood Cellulose, *Paperi Puu*, **68**(12), 1986, 926-931.
- [309] Ioelovich, M. Ya, Treimanis, A., Klevinska, V., Veveris, G., Changes in Crystalline Structure of Cellulose during its Separation from Wood, *Khim. Drev.* **5**, 1989, 10-13.
- [310] Stewart, C.M e Foster, X-Ray Diffraction Studies Related to Forest Products Research, *Appita J.*, **29**, 1976, 440-448.
- [311] Barros, C. S. R. F., «Compostos Orgânicos de Baixo Peso Molecular de *Eucalyptus globulus*: Comportamento durante o Cozimento Kraft da Madeira e Branqueamento da Pasta Celulósica», Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2003.